Governo do Estado de São Paulo
Universidade Estadual Paulista

FACULDADE DE ENGENHARIA DO CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco e ligas de zinco em solução de NaCl e na presença de oxi-ânions do grupo VIB

CONCEIÇÃO APARECIDA MATSUMOTO DUTRA

Publicação

GUARATINGUETÁ – SP
BRASIL

CONCEIÇÃO APARECIDA MATSUMOTO DUTRA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE ELETRODEPÓSITOS DE ZINCO E LIGAS DE ZINCO EM SOLUÇÃO DE NaCl E NA PRESENÇA DE OXI-ÂNIONS DO GRUPO VIB

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Co-orientador: Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein

Guaratinguetá

2010

D978e

Dutra, Conceição Aparecida Matsumoto

Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco e ligas de zinco em solução de NaCl e na presença de oxi-ânions do grupo VIB. / Conceição Aparecida Matsumoto Dutra - Guaratinguetá : [s.n.], 2010.

164f. : il.

Bibliografia: f. 136-153

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato
Co-orientador: Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein

1. Eletrodeposição 2. Zinco 3. Corrosão I. Título

CDU 621.357

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CONCEIÇÃO APARECIDA MATSUMTO DUTRA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

B A N C A E X A M I N A D O R A:

Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI
Orientador / Unesp-Feg

Prof. Dr. HAMILTON DE FELIPE
Unesp-Feg

Prof. Dr. MARCELO DOS SANTOS PEREIRA
Unesp-Feg

Prof. Dr. ALAIN LAURENT MARIE ROBIN
EEL-USP

Prof. Dr. CECÍLIO SADAO FUGIVARA
Unesp-Araraquara

Outubro /2010

CURRICULUM VITAE
CONCEIÇÃO APARECIDA MATSUMOTO DUTRA

NASCIMENTO 20.08.1962 – Guaratinguetá / SP

FILIAÇÃO Minoru Matsumoto
Maria José Galvão de Castro Matsumoto

1982 / 1987 Curso de Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL

1992/ 1992 Curso de Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP

2000 / 2002 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Mestrado
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP

2005 / 2010 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Doutorado
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP

Ao meu querido pai Minoru, que os anjos o levaram para a paz que está nos céus e isto nos conforta a aceitar os planos de Deus.

À minha mãezinha Maria José, aos meus irmãos Paulo, Maria da Glória e Eugênio, cunhados e sobrinhos, pelo eterno amor e felicidade da nossa união.

Ao meu esposo Alvaro e às minhas filhas Francine e Jaqueline,
agradeço pelo amor e pela compreensão por tantas vezes não lhes ter dedicado a
atenção merecida durante o período de intenso trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por participar de tudo o que acontece em minha vida, sem limitações.

Ao Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato e Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein que com toda dedicação e valiosos conhecimentos, se empenharam à importante e eficiente orientação e co-orientação deste trabalho com paciência, respeito e confiança.

A todo o Departamento de Física e Química, em especial ao Conselho Departamental pelo apoio e autorização aos meus pedidos de afastamento. Aos professores da Química Prof. Dr. Hamilton de Felipe, Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro, Prof. Dr. José Marques Luiz, Prof. Dr. Márcio Antônio Augelli, Profa. Dra. Sandra Vestri Alvarenga, Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes, Profa. Dra. Heloísa Andréa Acciari e às funcionárias Vânia Aparecida S. Antunes, Regina Massae Ide e José Benedito Galhardo agradeço pela colaboração e todo apoio.

Aos ex-professores do DFQ, Profa. Dra. Louris Fumie Imoto Sato e Prof. Dr. Massayoshi Nagoshi, com muita saudade e gratidão gostaria de agradecer pela confiança sempre presente, amizade e pelos valiosos conhecimentos transmitidos.

A todos os professores do Departamento de Materiais e Tecnologia por concederem a utilização dos equipamentos e a todos os funcionários, em especial ao Célio José de Souza, Wilson Roberto Monteiro e Domingos Hasmann Neto pelo apoio aos trabalhos realizados nos laboratórios deste Departamento.

À Direção, Congregação da FEG/ UNESP, Conselho da Pós-Graduação, Reitoria e PROAP agradeço por todo apoio e pelas verbas destinadas às participações em congressos.

A todas as funcionárias da Biblioteca que tão prontamente atende à todos os pedidos.

Aos funcionários da seção de Pós-Graduação Regina Célia Galvão F. Alves, Maria Cristina Silva de Oliva, Juliana Casella e Sidney Eustáquio Ramos Rabelo pela eficiência e apoio em todas as etapas deste trabalho.

Ao Sr. José Carlos D´Amaro, presidente da Empresa Cookson Electronics do Brasil Ltda por ceder o laboratório piloto de São Bernardo do Campo e por toda sua equipe Sr. Eduardo João Torri, Angélica, Henrique, Leandro, Ademir, Rodrigo e outros que tão atenciosamente me auxiliaram no preparo das amostras e análises de salt spray.

À Eliana e Jeferson do laboratório de desenvolvimentos e testes da Tekno pela colaboração com as análises de salt spray.

Aos professores e funcionários da EEL/ USP, em especial ao Prof. Dr. Paulo A. Susuki pelas análises de raios X, aos funcionários Gilbert Silva, Rosinei B. Ribeiro e Jorge L. Rosa, do laboratório de corrosão, pelas análises de MEV-EDS e ao funcionário Leandro Rocha Marinho, do laboratório de metalografia, pelas análises de microdureza.

Ao Profs. Drs. Celso Valentim Santilli e Júlio Cesar Rocha e aos técnicos Ricardo Giagio e Ademir do Instituto de Química de Araraquara/ UNESP pelas análises de difração de raios X e absorção atômica dos eletrodepósitos.

Ao supervisor do laboratório do departamento da qualidade da Confab Industrial S/A Sr. Benedito C. Cavalheiro pela análise química do substrato.

Aos funcionários José Carlos dos Santos (DEN), Rodolfo dos Santos (DEN), Sandro Luz da Silva (CTIG), Adriano Sene da Silva (CTIG), César Renato Faria Ribeiro (CTIG), aos colegas da pós-graduação Marinalda Claudete Pereira, José Wilson de Jesus Silva, Nilo Sampaio e todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para o enriquecimento deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

"Consulte, não aos seus medos, mas as suas esperanças e sonhos.
Pense, não sobre suas frustrações, mas sobre seu potencial não usado.
Preocupe-se, não com o que você tentou e falhou, mas com aquilo que ainda é possível a você fazer".

Papa João XXIII

DUTRA, C. A. M. **Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco e ligas de zinco em solução de NaCl e na presença de oxi-ânions do grupo VIB.** 2010. 164f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

RESUMO

Os revestimentos de zinco são os mais amplamente utilizados na proteção do aço contra a corrosão. Atualmente, estes vêm sendo substituídos por ligas, como o Zn-Ni, pois têm revelado melhores propriedades mecânicas, maior resistência à corrosão quando comparados aos revestimentos de zinco de mesma espessura, além de poderem ser aplicados em temperaturas mais elevadas. Outros revestimentos de ligas de zinco formados com elementos do grupo VIIIB têm se mostrado promissores por apresentarem propriedades semelhantes e protegerem o aço por ação galvânica. Neste trabalho, eletrodepósitos de Zn, Zn-12%Ni, Zn-0,6%Co e Zn-<3%Fe-0,6%Co obtidos sobre aço SAE 1010, a partir de banhos alcalinos comerciais foram tratados por cromatização e caracterizados quanto às propriedades mecânicas, morfologia, comportamento eletroquímico e resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% e na presença de oxi-ânions do grupo VIB. Os estudos foram realizados através de medidas de microdureza, rugosidade, MEV, EDS, DRX e técnicas eletroquímicas. Dentre os eletrodepósitos estudados, o de Zn-Ni mostrou maior valor de rugosidade, enquanto os demais apresentaram resultados próximos aos do substrato de aço. As ligas Zn-Ni e Zn-Fe-Co apresentaram maior dureza em relação ao Zn. Através de DRX foi verificado que os eletrodepósitos são cristalinos, sendo identificada na liga Zn-Ni a presença das fases γ (Ni_5Zn_{21}) e δ (Ni_3Zn_{22}), responsáveis pela sua maior resistência à corrosão. As ligas tratadas por cromatização revelaram maior resistência à corrosão, tanto nos ensaios de *salt spray*, como nos ensaios eletroquímicos. O principal produto de corrosão encontrado sobre os eletrodepósitos, após os ensaios de *salt spray* e de imersão em solução de NaCl 3,5 %, foi o $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$, não sendo detectados óxidos ou hidróxidos formados com os metais. Todos os eletrodepósitos protegem o

aço por ação galvânica, pois apresentaram potenciais de corrosão mais negativos do que o do aço. A adição de cromato ou molibdato ao eletrólito desloca o potencial de oxidação dos materiais para valores mais positivos, o que mostra a eficiência desses inibidores na resistência à corrosão. Os potenciais de corrosão obtidos para os eletrodepósitos, a partir das curvas de polarização em meio desaerado são mais negativos do que os obtidos em meio aerado e as densidades de corrente de corrosão são inferiores, sendo o Zn-Ni o único material que mostrou uma nítida tendência a passivação. Em meio desaerado o processo catódico é controlado por ativação, enquanto em meio aerado a etapa que controla o processo de corrosão nos eletrodepósitos é a difusão de oxigênio dissolvido e a formação de hidróxido do metal na superfície dos eletrodepósitos.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrodeposição, inibidores, zinco, ligas de zinco, corrosão.

DUTRA, C. A. M. **Study of electrochemical behavior and corrosion resistance of electrodeposited zinc and zinc alloys in NaCl solution and in presence of group VIB oxy-anions.** 2010. 164f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

ABSTRACT

The zinc coatings are the most widely used in protecting steel against corrosion. Currently, these are being replaced with alloys such as Zn-Ni, for they have shown better mechanical properties, higher corrosion resistance when compared to zinc coatings of equal thickness, and can be applied at higher temperatures. Other zinc alloys coatings formed with elements of group VIIIB were shown to be promising because they have similar properties and protect the steel by galvanic action. In this study, electrodeposited Zn, Zn-12% Ni, Zn-0.6%Co and Zn-<3% Fe-0.6% Co coatings obtained on steel SAE 1010, from alkaline baths have been treated with commercial chromate and characterized by the mechanical properties, morphology, electrochemical behavior and corrosion resistance in NaCl 3.5% and in presence of oxy-anions of group VIB. The studies have been performed by measurements of hardness, roughness, optical microscopy, SEM, EDS, XRD and electrochemical techniques. Among the studied electrodeposits, Zn-Ni showed higher roughness, while others showed results similar to the steel substrate. Ni-Zn and Zn-Fe-Co alloys showed higher hardness in relation to Zn. By XRD it has been observed that electrodeposits are crystalline, being identified in Zn-Ni alloy phases presence of γ (Ni_5Zn_{21}) and δ (Ni_3Zn_{22}), responsible for its higher corrosion resistance. Alloys treated by chromate have revealed greater corrosion resistance both in salt spray tests and in electrochemical tests. The main corrosion product found on electrodeposits, after salt spray and immersion in 3.5 % NaCl solution tests, was $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$, not being detected oxides or hydroxides formed with metals. All electrodeposits protect steel by galvanic action, for they have presented corrosion potentials more negative than that of steel. Chromate or molybdate addition to the electrolyte further extends the stability

range, which shows the efficiency of these inhibitors on corrosion resistance. The corrosion potential obtained for electrodeposits from polarization curves in deaerated medium are more negative than those obtained in aerated medium and the corrosion current densities are lower, and Zn Ni is the only material that showed a clear tendency to passivation. In deaerated medium, cathodic process is controlled by activation, whereas in aerated medium the step that controls the corrosion process in electrodeposits is the dissolved oxygen diffusion and metal hydroxide formation on elecrtodeposits surface.

KEYWORDS: Electroplating, inhibitors, zinc, zinc alloys, corrosion.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS
LISTA DE TABELAS
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO..... 25

1.1 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO..... 25
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO..... 26
1.3 PROCESSOS DE CORROSÃO..... 27
1.4 ASPECTOS GERAIS SOBRE O ZINCO E CONSIDERAÇÕES SOBRE REVESTIMENTOS A BASE DE ZINCO..... 29
1.5 PRINCÍPIOS BÁSICOS DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA..... 34
1.5.1 Eletrodeposição de Zn e suas ligas..... 34
1.5.2 Resistência à corrosão do Zn e suas ligas..... 38
1.5.3 Inibidores de corrosão para revestimentos de Zn e suas ligas..... 45
1.5.4 Resistência à corrosão do Zn e suas ligas após conversão química 50

CAPÍTULO 2 MATERIAIS E MÉTODOS 56

2.1 MATERIAIS UTILIZADOS..... 56
2.1.1 Eletrólitos 56
2.1.2 Eletrodos..... 56
2.1.3 Célula eletroquímica..... 59
2.1.4 Equipamentos..... 60
2.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS..... 61
2.2.1 Técnicas não-eletroquímicas..... 61
2.2.1.1 Análise por espectrometria de absorção atômica por chama..... 61

2.2.1.2 Ensaio de exposição em névoa salina (*salt spray*)..... 61
2.2.1.3 Ensaio de imersão 62
2.2.1.4 Medidas de microdureza Vickers 63
2.2.1.5 Ensaio de rugosidade 63
2.2.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS)..... 64
2.2.1.7 Difratometria de raios X..... 64
2.2.2 Técnicas eletroquímicas..... 66
2.2.2.1 Potencial em circuito aberto (E_{ca})..... 66
2.2.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas (CP)..... 66
2.2.2.3 Voltametria cíclica (VC)..... 67

CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 69

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS 69
3.1.1 Análise química do substrato e dos revestimentos 69
3.1.2 Medidas de microdureza Vickers..... 70
3.1.3 Medida de rugosidade..... **71**
3.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E IDENTIFICAÇÃO DAS FASES 72
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)..... 72
3.2.2 Difração de raios X..... 85
3.3 ENSAIOS DE CORROSÃO 92
3.3.1 **Ensaios não-eletroquímicos** **92**
3.3.1.1 Ensaio de névoa salina..... 92
3.3.1.2 Identificação dos produtos de corrosão..... 95
3.3.1.3 Ensaio de imersão 97
3.3.2 Ensaios eletroquímicos..... 100
3.3.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto com o tempo..... 100
3.3.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas..... 108

3.3.2.2.1 Influência do oxigênio no comportamento eletroquímico dos eletrodepósitos..... 121
3.3.2.3 Voltametria cíclica..... 123

CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES..... 133

PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS 135

REFERÊNCIAS 136

ANEXOS 154
A) Diagramas de Pourbaix do crômio..... 155
B) Diagramas de Pourbaix do molibdênio..... 159
C) Diagramas de Pourbaix do tungstênio..... 162

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Diagrama de equilíbrio potencial – pH para o sistema zinco – água, a 25°C (Pourbaix, 1974) 31

FIGURA 2 - Esquema das etapas do processo de eletrodeposição a) sem tratamento e b) com tratamento de cromatização..... 58

FIGURA 3 - Célula do tipo "Flat" para amostras planas, da marca EG&G..... 59

FIGURA 4 - Imagem (MEV) do substrato de aço SAE 1010 após decapagem ácida (a) micrografia da superfície e (b) espectro de EDS..... 73

FIGURA 5 - Imagem (MEV) do eletrodepósito de Zn sem tratamento..... 75

FIGURA 6 - Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn sem tratamento..... 75

FIGURA 7 - Imagem (MEV) do eletrodepósito de Zn tratado por cromatização..... 76

FIGURA 8 - Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn tratado por cromatização..... 76

FIGURA 9 - Imagem (MEV) do eletrodepósito de Zn-Ni sem tratamento..... 78

FIGURA 10 - Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Ni sem tratamento..... 78

FIGURA 11 - Imagem (MEV) do eletrodepósito de Zn-Ni tratado por cromatização..... 79

FIGURA 12 - Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Ni tratado por cromatização..... 79

FIGURA 13 - Imagem de MEV sobre o eletrodepósito de Zn-19%Ni, tratado por cromatização (a) morfologia da superfície e (b) espectro de EDS.. 80

FIGURA 14 - Imagem (MEV) sobre o eletrodepósito de Zn-Co sem tratamento..... 81

FIGURA 15 - Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Co sem tratamento..... 81

FIGURA 16 - Imagem (MEV) do eletrodepósito de Zn-Co tratado por cromatização..... 82

FIGURA 17 - Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Co tratado por cromatização..... 82

FIGURA 18 - Imagem (MEV) sobre o eletrodepósito de Zn-Fe-Co sem tratamento. 83

FIGURA 19 - Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Fe-Co sem tratamento 83
FIGURA 20 - Imagem (MEV) do eletrodepósito de Zn-Fe-Co tratado por cromatização..... 84
FIGURA 21 - Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Fe-Co tratado por cromatização..... 84
FIGURA 22 - Difratogramas de raios-X sobre o eletrodepósito de Zn puro a) ST e b) TC..... 88
FIGURA 23 - Difratogramas de raios X sobre o eletrodepósito de Zn-Ni a) ST e b) TC..... 89
FIGURA 24 - Difratogramas de raios X sobre o eletrodepósito de Zn-Co a) ST e b) TC..... 90
FIGURA 25 - Difratogramas de raios X sobre o eletrodepósito de Zn-Fe-Co a) ST e b) TC..... 91
FIGURA 26 - Sobreposição dos difratogramas de raios X dos eletrodepósitos de Zn ST e Zn-Fe-Co ST..... 92
FIGURA 27 - Valores de tempo necessário para iniciar a corrosão branca e vermelha em cada amostra em estudo..... 94
FIGURA 28 - Difratogramas de raios X do Zn ST e do principal produto de corrosão após ensaio de “salt spray”..... 95
FIGURA 29 - Difratogramas de raios X do Zn-Ni ST e do principal produto de corrosão após ensaio de “salt spray”..... 96
FIGURA 30 - Difratogramas de raios X do Zn-Co ST e do principal produto de corrosão após ensaio de “salt spray”..... 96
FIGURA 31 - Difratogramas de raios X do Zn-Fe-Co ST e do principal produto de corrosão após ensaio de “salt spray”..... 97
FIGURA 32 - Sistema de imersão para os eletrodepósitos em estudo..... 98
FIGURA 33 - Difratogramas do eletrodepósito de Zn ST do produto da corrosão e após 6 horas e 24 horas de imersão em NaCl 3,5% m/m, pH 8,2..... 98
FIGURA 34 - Difratograma sobre o eletrodepósito de Zn-Ni ST do produto da corrosão e após 6 horas e 24 horas de imersão em NaCl 3,5% m/m, pH 8,2..... 99

FIGURA 35 - Difratograma sobre o eletrodepósito de Zn-Co ST do produto da corrosão e após 6 horas e 24 horas de imersão em NaCl 3,5% m/m, pH 8,2..... 99
FIGURA 36 - Difratograma sobre o eletrodepósito de Zn-Fe-Co ST do produto da corrosão e após 6 horas e 24 horas de imersão em NaCl 3,5% m/m, pH 8,2..... 100
FIGURA 37 - Curvas de potencial de circuito aberto para os diferentes eletrodepósitos, sem tratamento (ST), em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2..... 102
FIGURA 38 - Curvas de potencial de circuito aberto para os diferentes eletrodepósitos, tratado por cromatização (TC), em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2..... 103
FIGURA 39 - Curvas de potencial de circuito aberto para o eletrodepósito de Zn em solução de NaCl 3,5% e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}, pH 8,2..... 106
FIGURA 40 - Curvas de potencial de circuito aberto para o eletrodepósito de Zn-Ni em solução de NaCl 3,5% e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}, pH 8,2..... 106
FIGURA 41 - Curvas de potencial de circuito aberto para o eletrodepósito Zn-Co em solução de NaCl 3,5% e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}, pH 8,2..... 107
FIGURA 42 - Curvas de potencial em circuito aberto para o eletrodepósito de Zn-Fe-Co em solução de NaCl 3,5% e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}, pH8,2..... 107
FIGURA 43 - Curvas de polarização para o aço e eletrodepósitos de Zn, sem tratamento (ST) e tratado por cromatização (TC), em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2..... 111
FIGURA 44 - Curvas de polarização para o aço e eletrodepósitos de Zn-Ni, sem tratamento (ST) e tratado por cromatização (TC), em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2..... 111

FIGURA 45 - Curvas de polarização para a aço e eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni, sem tratamento (ST) e tratado por cromatização (TC), em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2..... 112
FIGURA 46 - Curvas de polarização para o aço e eletrodepósitos de Zn e Zn-Co, sem tratamento e tratado por cromatização, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2..... 113
FIGURA 47 - Curvas de polarização para o aço e eletrodepósitos de Zn e Zn-Fe-Co, sem tratamento e tratado por cromatização, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2..... 114
FIGURA 48 - Curvas de polarização para o eletrodepósito de Zn ST, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2 e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}..... 116
FIGURA 49 - Curvas de polarização para o eletrodepósito de Zn-Ni em solução de NaCl 3,5%, pH8,2 e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}..... 118
FIGURA 50 - Curvas de polarização para o eletrodepósito de Zn-Co (ST) em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2 e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}..... 119
FIGURA 51 - Curvas de polarização para o eletrodepósito de Zn-Fe-Co (ST) em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2 e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}..... 120
FIGURA 52 - Curvas de polarização para os eletrodepósitos ST, em soluções aeradas e desaeradas de NaCl 3,5%, pH 8,2: (a) Zn, (b) Zn-Ni, (c) Zn-Co, e (d) Zn-Fe-Co..... 123
FIGURA 53 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni sobre aço, sem tratamento, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2..... 126
FIGURA54 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni sobre aço, tratado por cromatização, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2..... 127
FIGURA 55 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni sobre aço, sem tratamento, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2..... 128
FIGURA 56- Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Co sobre

aço, sem tratamento, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2..... 130
FIGURA 57 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Co sobre aço, tratado por cromatização, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2..... 130
FIGURA 58 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Fe-Co sobre aço, sem tratamento, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2..... 131
FIGURA 59 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Fe-Co sobre aço, tratado por cromatização, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2..... 131
FIGURA 60 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe-Co sobre aço, sem tratamento, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2..... 132
FIGURA 61 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe-Co sobre aço, tratado por cromatização, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2..... 132

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Eletrodepósitos estudados e respectivas condições de preparação. 57

TABELA 2 - Análise química do substrato, expressa em porcentagem em massa..... 69

TABELA 3 - Análise química dos revestimentos, expressa em porcentagem em massa..... 70

TABELA 4 - Valores de microdureza Vickers dos eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co sobre aço..... 71

TABELA 5 - Parâmetros de medição de rugosidade dos eletrodepósitos sobre aço..... 72

TABELA 6 - Máximos de intensidade e os respectivos valores de 2θ obtidos das análises do substrato de aço e dos eletrodepósitos antes e após o tratamento por cromatização..... 87

TABELA 7 - Resultados do ensaio de *salt spray* para os eletrodepósitos sem tratamento e tratados por cromatização..... 94

TABELA 8 - Valores de potencial em circuito-aberto para os eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co com e sem tratamento, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2..... 102

TABELA 9 - Valores de E_{corr} e j_{corr} para o substrato, Zn e suas ligas, sem e com tratamento por cromatização..... 115

TABELA 10 - Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para o eletrodepósito de Zn ST, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, e com adição de CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 M..... 116

TABELA 11 - Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para o eletrodepósito de Zn-Ni ST, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, e com adição de CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 M..... 117

TABELA 12 - Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para o Zn-Co ST, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, e com adição de CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 M..... 120

TABELA 13 - Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para o Zn-Fe-Co ST, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, e com adição de CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 M..... 120

TABELA 14 - Comparação dos valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para os eletrodepósitos em solução aerada e desaerada de NaCl 3,5%, pH 8,2..... 122

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

EDS - Espectroscopia por dispersão de energia de raios X

XRD - Difração de raios X

K_{PS} - Constante de produto de solubilidade

R_p - Resistência de polarização

ST - Sem tratamento

TC - Tratado por cromatização

j_{corr} - Densidade de corrente de corrosão

ENH - Eletrodo normal de hidrogênio

UV - Ultra violeta

pH - Potencial hidrogeniônico

E_{corr} - Potencial de corrosão

m/m - Concentração percentual em massa

E_{ca} - Potencial em circuito aberto

CP - Curva de polarização potenciodinâmica

VC - Voltametria cíclica

EIS - Espectroscopia de impedância eletroquímica

E_i - Potencial inicial

$E_{\lambda,a}$ - Potencial de inversão anódico

$E_{\lambda,c}$ - Potencial de inversão catódico

$I_{p,a}$ - Corrente de pico anódico

$I_{p,c}$ - Corrente de pico catódico

$E_{p,a}$ - Potencial correspondente ao máximo de corrente anódica

$E_{p,c}$ - Potencial correspondente ao máximo de corrente catódica

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO

Com a necessidade da conscientização das indústrias em relação aos efeitos nocivos dos produtos químicos, que poluem o meio ambiente e a saúde humana, além das restrições cada vez maiores da legislação ambiental, os interesses na deposição de ligas de zinco como soluções alternativas para os depósitos de cádmio têm crescido, assim como a procura de processos de conversão química que contenham reagentes menos poluentes e economicamente viáveis para as indústrias.

Revestimentos de ligas de zinco obtidos por eletrodeposição têm sido aplicados industrialmente por apresentarem maior resistência à corrosão quando comparados ao zinco puro. As ligas de zinco formadas com elementos do grupo VIIIB (Ni, Fe, Co) podem ser obtidas através de codeposição anômala e as suas composições podem ser alteradas através de mudança dos parâmetros de eletrodeposição e da composição química do banho de eletrodeposição. Apesar desses revestimentos apresentarem propriedades superiores aos revestimentos de zinco puro, ainda se observa a formação dos produtos de corrosão branca, sendo necessária a aplicação de um pós-tratamento de passivação, geralmente através de conversão química. O processo que apresenta melhores resultados é a cromatização, devido a sua facilidade na aplicação e baixo custo, porém, este apresenta o inconveniente da toxidez do Cr (VI). Fato que tem despertado interesse nos estudos de processos alternativos, que utilizem substâncias não-tóxicas ou de baixa toxicidade.

Os primeiros estudos com ligas eletrodepositadas de Zn-Ni datam da década de 1980 e atualmente são amplamente aplicadas na indústria. Outras ligas binárias e ternárias como Zn-Co, Zn-Fe e Zn-Fe-Co passaram a ser estudadas mais recentemente por apresentarem propriedades mecânicas, elétricas e de resistência à corrosão superiores aos revestimentos de Zn puro, mesmo quando os elementos de liga estão presentes em baixas

concentrações. Atualmente, o interesse pelo desenvolvimento dessas ligas vem aumentando devido às boas perspectivas de aplicação tecnológica e, principalmente, pelo baixo custo do processo. Na literatura especializada ainda há uma escassez de informações relativas ao mecanismo de formação dessas ligas, ao comportamento eletroquímico e resistência à corrosão na presença de inibidores inorgânicos de corrosão.

Neste trabalho, foram selecionados eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co, obtidos a partir de soluções alcalinas comerciais, os quais foram caracterizados quanto à morfologia, propriedades mecânicas, comportamento eletroquímico e resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5%. Estes estudos também foram realizados em solução de NaCl na presença de ôxi-ânions do grupo VIB (CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}) a fim de verificar a ação desses ânions como inibidores de corrosão.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho teve como objetivos específicos estudar:

- a morfologia e a microestrutura dos eletrodepósitos de zinco puro e das ligas de zinco (Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co) obtidos sobre aço comum, SAE 1010;
- o comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão destes materiais em solução contendo cloreto, com o intuito de relacionar as características morfológicas e microestruturais dos eletrodepósitos e a evolução do processo de corrosão;
- o efeito inibidor de oxi-ânions do grupo VIB (CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}) na corrosão destes materiais em solução de cloreto.

Estes estudos certamente contribuirão para ampliar o conhecimento sobre os revestimentos de zinco e ligas de zinco obtidos por eletrodeposição e os pós-tratamentos de passivação a que são submetidos, possibilitando a otimização de processos que são de grande interesse, principalmente, para as indústrias automobilísticas e aeronáuticas.

1.3 PROCESSOS DE CORROSÃO

Os fenômenos da corrosão são de fundamental importância para que possam ser propostos sistemas de proteção anticorrosiva, substituições de metais, ligas metálicas, alterações nas condições de processo ou modificações no meio agressivo.

A corrosão consiste em um processo de deterioração progressiva dos materiais no qual o metal é convertido a um estado não metálico, onde ocorre a transformação de um metal em íon metálico em consequência de reações químicas ou eletroquímicas com o meio em que se encontra, podendo estar aliada ou não a esforços mecânicos. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade, ficando os produtos de corrosão extremamente pobres em termos destas propriedades.

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, tendo sérias consequências de perdas econômicas, interrupções de processos produtivos, contaminações de produtos, além das questões de segurança e preservação de vidas humanas. A corrosão pode ser classificada quanto ao tipo (uniforme ou localizada) e quanto ao meio (GENTIL, 2006; SHEIR, 1994). Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo todos os casos de deterioração por corrosão: corrosão química (8% oxidação em gases + corrosão em altas temperaturas) e corrosão eletroquímica (90% corrosão em meio aquoso).

Os processos de corrosão química são menos frequentes na natureza, tais processos corrosivos se caracterizam basicamente pela ausência da água líquida; temperaturas, em geral, elevadas, sempre acima do ponto de orvalho da água e pela interação direta entre o metal e o meio corrosivo.

Os processos de corrosão eletroquímica são mais frequentes na natureza e se caracterizam basicamente por ocorrerem, normalmente, na presença de água no estado líquido; em temperaturas abaixo do ponto de orvalho da água, sendo a grande maioria na temperatura ambiente e pela formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a

circulação de elétrons na superfície metálica. As reações que ocorrem nos processos de corrosão eletroquímica são reações de oxidação e redução.

As reações na área anódica (anodo da pilha de corrosão) são reações de oxidação. A reação na área anódica mais importante e responsável pelo desgaste do material é a de passagem do metal da forma reduzida para a iônica (combinada). Genericamente é expressa pela reação (1):

$$Me_{(s)} \rightarrow Me^{n+}_{(aq)} + ne^- \quad (1)$$

As reações na área catódica (catodo da pilha de corrosão) são reações de redução, que envolvem espécies do meio corrosivo ou, eventualmente, íons metálicos da solução, ou seja, essas reações dependem da presença e da concentração de determinadas espécies no eletrólito. As principais reações na área catódica são: em meios neutros ou ácidos desaerados, reação (2); meios ácidos aerados, reação (3); meios neutros ou básicos aerados, reação (4).

geração de hidrogênio $2\ H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ (2)

redução do oxigênio (ácidos) $O_{2(g)} + 4\ H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2\ H_2O$ (3)

redução do oxigênio (neutro aerado) $O_{2(g)} + 2\ H_2O + 4e^- \rightarrow 4\ OH^-_{(aq)}$ (4)

Em meio ácido também pode ocorrer a formação do composto H_2O_2.

Das reações catódicas acima se conclui que em meios não aerados há formação de H_2, o qual é adsorvido na superfície e responsável pelo sobrepotencial de hidrogênio. Este fenômeno provoca o retardamento do processo corrosivo e denomina-se polarização catódica.

A composição do eletrólito na vizinhança do catodo é dependente de difusão do oxigênio no meio e da velocidade de renovação do eletrólito. Em meios ácidos haverá um decréscimo da acidez no entorno da área catódica e em meios básicos haverá um acréscimo da alcalinidade no entorno da área catódica.

Os produtos de corrosão nos processos eletroquímicos são, em geral, resultantes da formação de compostos insolúveis entre o íon do metal e o íon hidroxila. O produto de corrosão é, portanto, na grande maioria dos casos, constituído de hidróxido do metal ou óxido hidratado do metal corroído.

1.4 ASPECTOS GERAIS SOBRE O ZINCO E CONSIDERAÇÕES SOBRE REVESTIMENTOS A BASE DE ZINCO

O zinco possui um peso específico de 7,13 g cm^{-3}, funde a 419,5 ^{o}C, é maleável, muito utilizado para revestir metais e caracteriza-se por sua propriedade eletroquímica protetora contra a corrosão. É um dos metais mais utilizados na indústria moderna, devido ao seu baixo custo. O óxido que recobre a superfície do metal possui propriedades anfotéricas, sendo estáveis apenas em meios neutros e ligeiramente alcalinos, na ausência de haletos (POURBAIX, 1974; NAKAZATO, 1997). Esse metal é muito utilizado como revestimento anti-corrosivo, porque além de possuir baixo custo se comparado a outros tipos de revestimentos, possui bom desempenho na maioria das condições atmosféricas e oferece proteção galvânica ao metal base. Sua atuação como anodo de sacrifício permite que o mesmo seja corroído preferencialmente em relação ao metal base, precipitando hidróxidos e óxidos de zinco, formando uma barreira protetora bastante efetiva em termos de resistência à corrosão (TOWSEND, 1991; LUMPP, 2005).

O zinco não é adequado como material para fins estruturais, porém, determinadas ligas podem ter a resistência mecânica suficientemente elevada para algumas aplicações específicas. E também, a ductilidade do metal, acima de 100 ^{o}C é bastante elevada, o que permite a sua conformação plástica com relativa facilidade para obter formas laminadas ou extrudadas diversas.

O diagrama de equilíbrio termodinâmico potencial-pH para o sistema zinco-água, a 25°C, é apresentado na Figura 1 (POURBAIX, 1974). Através do diagrama de Pourbaix é possível observar as regiões de corrosão, imunidade e passivação do zinco. A passividade do zinco ocorre no intervalo de pH de 8,5 a 10,5, através da formação do hidróxido de zinco que é estável nessas condições. O aumento da concentração de Zn^{2+} em solução amplia a faixa de estabilidade do hidróxido. Os hidróxidos de zinco apresentam caráter anfótero e a dissolução em soluções ácidas dá origem aos íons Zn^{2+} (ou $ZnOH^{+}$) e em soluções básicas aos íons $HZnO_2^{-}$ e ZnO_2^{2-}.

O zinco é instável em soluções aquosas e tem tendência a dissolver com desprendimento de hidrogênio em soluções ácidas ou fortemente alcalinas. O alto sobrepotencial de hidrogênio para esse metal faz com que a dissolução em ácidos não oxidantes ocorra lentamente. Porém, quando é colocado em contato com outros metais com baixo sobrepotencial de hidrogênio, como no caso da platina, observa-se uma vigorosa reação de desprendimento de gás H_2 sobre a platina e a corrosão simultânea do zinco com maior intensidade do que quando não está ligado à platina. Isto também é observado quando impurezas de ferro ou cobre estão presentes nas ligas à base de zinco. A densidade de corrente de troca, j_o , para a reação de redução de íons de hidrogênio sobre o zinco, em pH zero, a 25°C é da ordem de 10^{-11} A cm^{-2} (WEST, 1971), o que possibilita a eletrodeposição desse metal a partir da eletrólise de soluções aquosas de sais de zinco.

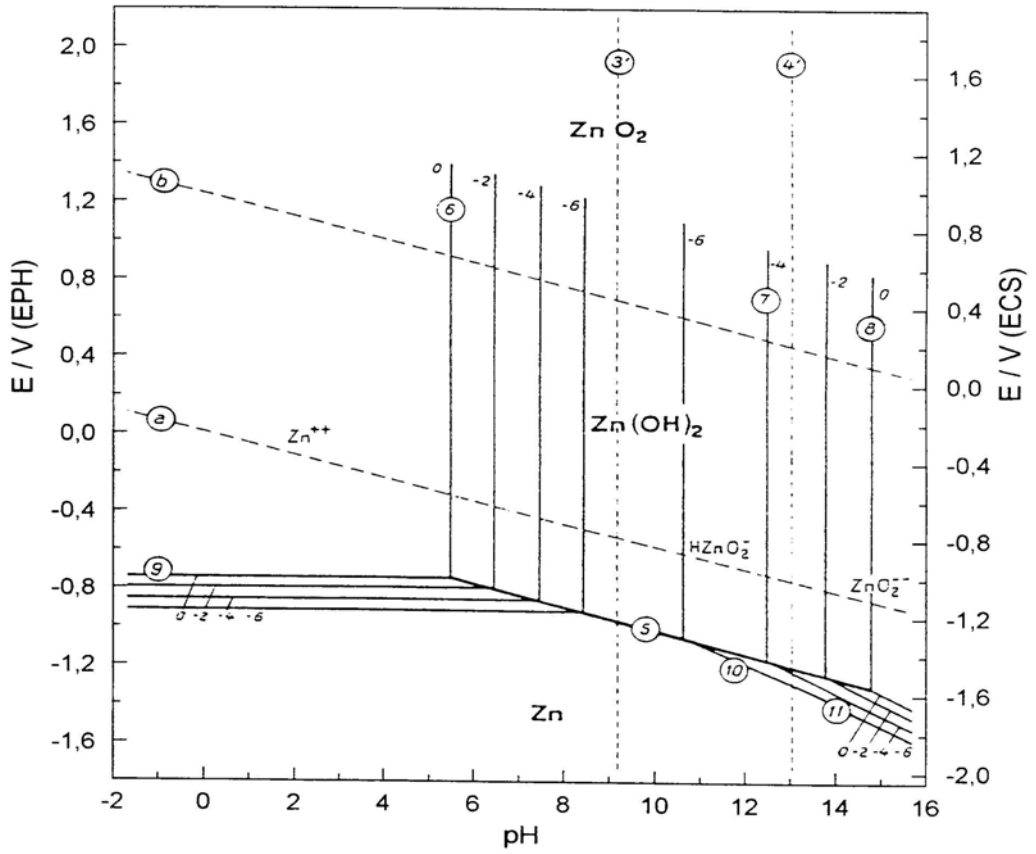


Figura 1. Diagrama de equilíbrio potencial – pH para o sistema zinco – água, a 25°C (Pourbaix, 1974).

Além do pH, outros fatores podem modificar as características da camada protetora, como por exemplo, na presença de dióxidos de carbono e sulfatos com formação de carbonatos e sulfatos, respectivamente. A eficiência da camada dos produtos de corrosão como barreira protetora dependerá da solubilidade dos produtos formados e, além da natureza do meio, fatores como temperatura, movimento relativo metal/meio também podem influenciar nas características desta camada.

Segundo Nakazato (1997) três tipos de mecanismos são propostos para o processo de passivação do zinco: dissolução-precipitação; adsorção; nucleação e crescimento.

No mecanismo de dissolução-precipitação a formação da camada passiva ocorre através da precipitação do material dissolvido, íons zincato, quando a saturação da solução, próximo à superfície do eletrodo, é atingida. O produto formado é insolúvel e

corresponde ao hidróxido ou óxido de zinco que, depositado sobre a superfície, retarda a dissolução do metal, equações (5) e (6):

$$Zn + 4\ OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \quad (5)$$

$$Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2\ OH^- \quad (6)$$

No mecanismo de adsorção (HULL, 1971) a formação de filmes passivos é semelhante ao observado para a passivação do ferro. A etapa inicial consiste na adsorção de hidroxila, que rejeita um próton para formar a camada de ZnO, equações (7) e (8):

$$Zn + OH^- \rightarrow Zn(OH)_{ads} + e^- \quad (7)$$

$$Zn(OH)_{ads} \rightarrow ZnO + H^+ + e^- \quad (8)$$

O terceiro mecanismo baseia-se na nucleação de centros bidimensionais com posterior recobrimento da superfície formando uma monocamada de óxido de zinco (ARMSTRONG, 1969; KAESHE, 1964), equação (9). Este último modelo simples assume que o número de núcleos de óxidos formados, durante o período de crescimento, é constante e também a velocidade de crescimento.

$$Zn + 2\ OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^- \quad (9)$$

Conforme Panossian (1993), a excelente resistência à corrosão do zinco, quando exposto à ambientes naturais, como por exemplo, atmosfera e águas naturais, é a razão de sua vasta utilização. O zinco é exposto à atmosfera mais do que qualquer outro metal. Como revestimentos de proteção de estruturas, tubulações ou equipamentos de aço, é utilizado aproximadamente 50% de todo o zinco produzido mundialmente.

Segundo Panossian (2001) e Aguiar (2003), nos processos de zincagem por imersão a quente a espessura da camada é pouco controlada e irregular, variando entre 4,2 e 54,6 μm (processo contínuo) e entre 35 e 400 μm (processo descontínuo). Os revestimentos obtidos por eletrodeposição são uniformes, mais finos e, em alguns casos, brilhantes. Estes revestimentos só são vantajosos quando se exige espessura máxima de 40 μm, sendo que na prática a norma ASTM B 633 estabelece quatro classes de revestimento, e o valor de 25 μm é referente a classe de condição de uso de maior agressividade. Para cada tipo de produto, existem especificações nas quais são indicadas as espessuras adequadas que devem ser usadas para se evitar problema na utilização do aço galvanizado. Quando as superfícies galvanizadas são colocadas em águas naturais ou são expostas a condições atmosféricas normais apresentam um tempo de vida bastante longo, que é reduzido substancialmente quando expostas a ambientes mais agressivos, como atmosferas industriais ou marinhas (GENTIL, 2006). Revestimentos mais resistentes à corrosão podem ser obtidos, adicionando-se aos depósitos de zinco, elementos como Al, Ni, Co, Fe, etc., resultando na formação de ligas sobre o substrato (GEDULD, 1982; PORTER, 1991). A combinação do zinco com metais do oitavo grupo como Fe, Ni e Co resulta em ligas como ZnNi, ZnCo e ZnFeCo, que apresentam propriedades de resistência à corrosão, resistência elétrica e mecânica superiores ao zinco puro, porém, embora reduzida, apresentando a formação da corrosão branca, quando submetidos a meios ricos em íons considerados altamente agressivos aos metais.

Os revestimentos obtidos por galvanização e os eletrodepósitos de ligas de zinco, entre outros, são de grande interesse para as indústrias, principalmente automobilísticas onde se necessitam de camadas superficiais com alta resistência à corrosão, podendo permitir a aderência de tintas para o acabamento final (PUSHPAVANAM, 1991; SWATHIRAJAM, 1986). O maior desenvolvimento nessa área tem sido direcionado para as ligas ZnNi contendo 8% a 20% Ni (FELLONI, 1988). A quantidade de níquel no depósito é o fator predominante na resistência à corrosão. As ligas são menos ativas em meios agressivos do que o zinco puro, porque combinam o alto potencial de corrosão de um metal nobre, como o níquel e o cobalto, ao metal de sacrifício. Desta forma, a

diferença de potencial entre estes dois metais conduz à dissolução preferencial do zinco, provocando um enriquecimento do metal mais nobre de forma que o potencial do revestimento se torna também mais nobre, mantendo, portanto, a proteção (LUMPP, 2005). Segundo esses autores, a liga ZnNi pode apresentar várias fases e a resistência à corrosão dos depósitos está diretamente relacionada à sua estrutura e morfologia. Quando comparada ao Zn puro, possui uma dureza significativamente maior e melhores características de resistência à corrosão. Conforme Karwas (1990) a fase η, rica em zinco, é menos nobre que o aço e a fase α contendo 35% (em átomos) Zn é mais nobre que o aço.

1.5 PRINCÍPIOS BÁSICOS DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E DA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA

1.5.1 Eletrodeposição de Zn e suas ligas

A eletrodeposição é o processo pelo qual um revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície com a utilização de corrente elétrica geralmente contínua. São películas interpostas aplicadas sobre a superfície metálica, constituindo-se fundamentalmente numa barreira entre o metal e o meio corrosivo. Isso amplia a resistência à corrosão do material metálico, objetivando minimizar a degradação do mesmo pela ação do meio. Esta película pode dar ao material um comportamento mais nobre, como é o caso das películas metálicas mais catódicas que o metal de base, ou protegê-lo por ação galvânica no caso de películas menos nobres. A eletrodeposição tem uma importância marcante na indústria de tratamento de superfície, porque oferece vantagens, tais como: espessuras relativamente finas, permitem a deposição em peças pequenas, permite melhorar as propriedades superficiais dos materiais (condutividade elétrica, resistência à abrasão, resistência à corrosão) sem alterar estruturalmente o produto e também melhora o aspecto decorativo dos materiais (PANOSSIAN, 1993). A eletrodeposição em escala comercial foi iniciada em torno de 1840 e foi acelerada pela

descoberta das soluções de cianetos para deposição de prata, ouro, cobre e latão sobre o aço. O problema que existia com os banhos iniciais, que em geral eram ácidos, era a corrosão do substrato de ferro, o que tornava os depósitos não aderentes, todavia, os banhos com cianetos (alcalinos) eliminaram este problema. Hoje em dia é um dos processos que apresenta maior diversificação, existem banhos de níquel brilhante, semi-brilhante, fosco, banhos de deposição rápida, banhos para obtenção de camadas dúcteis, com baixas tensões, com alto poder de nivelamento, etc. O processo de eletrozincagem consiste na imersão da peça a ser revestida em uma cuba eletrolítica que contém um eletrólito ácido ou alcalino no qual estão dissolvidos sais de zinco. A deposição é feita através da aplicação de uma diferença de potencial entre a peça, que se constitui no pólo negativo (catodo), e um condutor adequado, que deve ser o pólo positivo (anodo).

No processo de eletrodeposição, a matéria-prima utilizada são sais e anodos de zinco. Em termos de corrosão, o zinco, apesar de ser mais eletronegativo do que o aço ($E°_{Zn^{2+}/Zn}$ = -0,76V/ ENH e $E°_{Fe^{2+}/Fe}$ = - 0,44V/ ENH) apresenta, na maioria dos meios naturais, taxas de corrosão inferiores ao aço. Assim, sua adequação como revestimento protetor do aço é devida a dois fatores: a) proteção catódica oferecida ao aço nas descontinuidades do revestimento e b) taxas de corrosão no meio consideradas relativamente baixas, permitindo poder de proteção por períodos relativamente longos.

A eletrodeposição de ligas é um processo mais complexo que a deposição de um único metal (PAUNOVIC, 2006; SPERB, 2001). Para haver a codeposição alguns requisitos são essenciais: os potenciais dos metais devem ser similares e pelo menos um deles deve ser possível de se depositar independentemente. A codeposição pode ocorrer de duas maneiras: normal ou anômala. A normal é quando o metal mais nobre deposita preferencialmente, por exemplo, liga de latão (70Cu-30Zn). A codeposição anômala, de acordo com a definição de Brenner (1963), ocorre quando há deposição preferencial do metal menos nobre, que acontece nas ligas que contém um ou mais elementos do grupo do Fe, Co ou Ni, por exemplo, liga de Zn-Ni.

O potencial padrão do eletrodo de zinco, E° = - 0,76 V/ ENH, é menos nobre que o de níquel, E° = - 0,25 V/ ENH, indicando que, termodinamicamente, o níquel deveria

depositar mais facilmente que o zinco. No entanto, a codeposição ocorre, e zinco deposita preferencialmente quando a densidade de corrente está acima da densidade de corrente de transição, definida como condição quando o banho e depósito contêm proporções iguais de metal (HALL, 1983; HIGASHI, 1981; AKIYAMA, 1986; AKIYAMA, 1992, ROVENTI, 1980; FELLONI, 1987; MATHIAS, 1987; LIN, 1993; FUKUSHIMA, 1988; AKIYAMA, 1989; NICOL, 1976; SWATHIRAJAN, 1986; EPELBOIN, 1975; FLEISCHMANN, 1984). Apesar deste fenômeno ser conhecido desde 1907 (SHOCH, 1907), o mecanismo da codeposição de Zn e Ni não é bem entendido (MATHIAS, 1990; SWATHIRAJAN, 1987).

A partir de banho de cloreto, a eletrodeposição de liga de Zn-Ni com diferentes proporções de Ni^{2+}/Zn^{2+} foi estudada (ZHONGDA, 1996; CHASSAING, 1992). A polarização catódica durante a eletrodeposição e a composição foi imensamente influenciada pelas proporções Ni^{2+}/Zn^{2+} no banho e está ligado tanto ao pH como a temperatura das soluções usadas para a eletrodeposição. Sob as condições examinadas, a eletrodeposição das ligas foi do tipo anômala e pôde ser observado que as fases dos depósitos dependem da quantidade de níquel na liga eletrodepositada. Os estudos de difração de raios X revelaram que os depósitos obtidos de soluções contendo uma proporção de 1:2 de Ni^{2+}/Zn^{2+}, usando uma densidade de corrente de 1,0 A dm^{-2}, consistiram de uma mistura de duas fases, a fase δ (Ni_3Zn_{22}) e a fase γ (Ni_5Zn_{21}). Quando a proporção de Ni^{2+}/Zn^{2+} no banho aumentou para 5:2, o depósito foi predominantemente a fase γ (Ni_5Zn_{21}) (RAMACHAR, 1960).

Miranda (1996) e Abou-Krisha (2005) estudaram a eletrodeposição de ligas Zn-Ni a partir de banhos de sulfato sob diferentes condições, por meio de curvas de polarização, análises morfológicas e impedância eletroquímica usando um eletrodo de disco rotativo. As curvas de polarização mostraram duas partes, a primeira com referência a codeposição normal de Zn-Ni onde a redução de hidrogênio prevalece, como uma consequência da baixa eficiência do processo e a segunda parte está associada a codeposição anômala de Zn-Ni. O transporte de massa influência somente na codeposição normal e não tem influência na codeposição anômala. A temperatura mostrou uma grande influência na

deposição da liga e afeta ambas as partes das curvas de polarização. Aumentando a temperatura o depósito torna-se mais compacto e revela nódulos finos. Já a composição do eletrólito não influencia na codeposição anômala de Zn-Ni, mas afeta a densidade de corrente de transição entre as codeposições normal e anômala. As análises por difração de raios X revelaram que as ligas consistiram da fase δ (Ni_3Zn_{22}) ou uma mistura das duas fases δ e γ (Ni_5Zn_{21}). A comparação entre a deposição de Ni e a codeposição de Zn-Ni revelou que a inibição extraordinária da deposição de Ni ocorre devido a presença de Zn^{+2} no banho de eletrodeposição.

Foi verificado por Carpenter (1998) que a estrutura e morfologia de eletrodepósitos dependem de muitos fatores incluindo temperatura, densidade de corrente, tempo de deposição e composição do banho. Descobriu-se que a composição e a temperatura do eletrólito afetam tanto a composição do depósito como a morfologia. A eficiência da corrente catódica diminui com a densidade de corrente e a dureza aumenta com o aumento da quantidade de cobalto no depósito. Três técnicas foram usadas para acessar a microestrutura dos depósitos Zn-Co: microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. Os resultados mostraram que a liga é constituída de uma fase simples de uma solução sólida de cobalto dissolvido em zinco dentro de um sistema cristalino hexagonal. Os depósitos são porosos e mudam de dendríticos para nodulares com o aumento da quantidade de cobalto.

Gomez et al. (2001) estudaram a codeposição anômala da liga Zn-Co sobre substratos de carbono vítreo, cobre e níquel e observaram a formação de diferentes fases que compõem o revestimento da liga. Nas mesmas condições de eletrodeposição, os substratos de carbono vítreo e de cobre apresentaram melhores resultados quanto à formação de depósitos ricos em Zn, comparados àqueles obtidos sobre Ni. Dessa análise do depósito observaram que o processo de deposição pode ser influenciado pelo substrato e que as fases presentes no depósito dependem da corrente de deposição e do teor de cobalto no depósito, o qual muda com a variação do teor de cobalto no banho. As análises por difração de raios X mostraram que os depósitos obtidos com teor de cobalto inferior a 3% apresentam uma estrutura hexagonal compacta (fase η). Entre 4 e 10% de Co,

depósitos de grãos poliédricos eram constituídos de Zn puro e uma fase γ de estrutura cúbica de corpo centrado. Em baixos potenciais de deposição ou densidade de corrente, a formação de depósitos da fase η foi favorecida. O substrato de Ni favoreceu a formação da fase γ e, o cobre e carbono vítreo favoreceram a formação da fase η. Os resultados confirmam que, independentemente do substrato, o processo de deposição inicia-se pela deposição do Co e, em seguida a deposição se transformou em anômala, onde o depósito torna-se rico em Zn.

Liga de Zn-Fe eletroquimicamente depositada em aço sob várias condições de deposição, densidades de corrente entre 2 e 10 A dm^{-2} foi investigada por Bajat (2004). A composição química da liga Zn-Fe foi determinada através de EDS, variando de 1,0% (m/m) para liga eletrodepositada a 2 A dm^{-2}, para 2,2% (m/m) para liga eletrodepositada a 10 A dm^{-2}. A análise de voltametria de varredura linear anódica e difração de raios X (XRD) foi usada para determinação da estrutura da fase da liga Zn-Fe e foi mostrado que todas as ligas consistiram de uma fase η, rica em Zn, independentemente da densidade de corrente de deposição. Mostra ainda que a densidade de corrente de deposição afeta fortemente a estabilidade de ligas Zn-Fe frente a corrosão. A liga Zn-Fe eletrodepositada em 4 A dm^{-2} exibiu a taxa mais baixa de corrosão.

Extensos estudos têm sido realizados usando diferentes banhos de eletrodeposição, incluindo cianeto (AVERKIN, 1964), sulfato (RAMAN, 1983; BAKER, 1985) e cloreto (FELLONI, 1982; ALBALAT, 1990; CHASSAING, 1992).

1.5.2 Resistência à corrosão do Zn e suas ligas

Os materiais metálicos podem ter resistência própria à corrosão ou tê-la ampliada pela utilização de métodos ou técnicas de proteção anticorrosiva. A tecnologia atual permite a utilização dos materiais em praticamente todos os meios corrosivos com a durabilidade dentro da extensão desejada. A resistência à corrosão dos materiais metálicos está associada ao fato dos mesmos serem expostos ao meio corrosivo, apresentando taxas de corrosão baixas e controladas.

Muitos trabalhos de corrosão atmosférica têm demonstrado que a composição dos produtos de corrosão em aço galvanizado depende das condições de exposição, tipo e nível de poluente (GRAEDEL, 1989; WALLINDER, 1993; CHEN, 2006). A boa resistência dos produtos de aço galvanizado por imersão a quente existe devido à formação de um filme protetor de carbonato de zinco básico na superfície dos revestimentos de zinco. Em clima semi-tropical, os resultados indicaram que a maioria das regiões onde se realizaram os trabalhos foram muito corrosivas para as amostras de zinco, com severos problemas de corrosão branca ocorrendo nas estruturas galvanizadas, exposta em meios altamente úmido e salino (CHUNG, 1999; SHIH, 1994).

O comportamento da corrosão localizada de zinco foi estudado em soluções de NaCl, NaBr e NaI pela técnica de voltametria cíclica. A varredura anódica exibe uma transição ativa/ passiva para a iniciação da corrosão por pite. A região de dissolução ativa expõe um pico anódico. A passividade é devida à existência de um filme protetor de ZnO na superfície anódica e a quebra da passividade ocorre devido à penetração do haleto no filme de óxido passivo, através dos pontos de defeitos. A agressividade dos íons haletos para a estabilidade do filme passivo decresce na ordem: $Cl^- > Br^- > I^-$. A susceptibilidade do zinco à corrosão por pite aumenta com o aumento da concentração do íon haleto e a temperatura (ASSAF, 1999; HASSAN, 2001).

Tada (2004) estudou a evolução do pH durante a corrosão galvânica de um par Zn/aço, relacionando esse parâmetro com o potencial e a morfologia dos produtos de corrosão precipitados. O autor verificou que, com relação à solução original, o pH sobre a camada de zinco diminui levemente, enquanto sobre a superfície do aço, distante da camada de zinco, aumenta. A corrosão galvânica em solução aquosa ocorre onde as células micro ou macroscópicas desenvolvem entre os anodos e catodos induzidos na superfície do metal, como um resultado da heterogeneidade da superfície. Para a compreensão desse fenômeno é essencial localizar estes anodos e catodos e verificar suas características eletroquímicas. Uma variedade de métodos é adotada, como técnica para medir a distribuição do potencial da superfície e detectar tanto as regiões anódicas como as catódicas em um metal corroendo (MCMURRAY, 1996; ISSACS, 1974).

Tada (2004) também verificou que durante a corrosão galvânica de um par Zn/aço, mudanças marcantes nas concentrações de Zn^{+2} estavam confinadas a uma fina camada de solução sobre a superfície do par. Próximo à camada de zinco havia uma região de alta concentração Zn^{+2}, enquanto que sobre a superfície do aço, distante da camada de zinco, a concentração de Zn^{+2} na superfície era quase nula, sendo observada a precipitação dos produtos de corrosão do zinco devido às reações de hidrólise de Zn^{+2}.

O mecanismo através do qual o zinco protege o aço em soluções neutras de NaCl, aeradas, depende de fatores como concentração de oxigênio dissolvido, pH do eletrólito e mudança do pH na interface metal/solução. Admite-se que o anodo de zinco dissolve, formando íons Zn^{2+} e o oxigênio dissolvido no meio é reduzido no catodo, produzindo OH^-, de acordo com as reações (10) e (11) (TADA, 2004a e b):

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad (10)$$

$$^1/_2\, O_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow 2\, OH^-_{(aq)} \quad (11)$$

Nas regiões onde a concentração de OH^- é elevado, distante da camada de zinco, pode haver a formação espécies pouco solúveis, como $Zn(OH)_2$, ZnO e $Zn_5(OH)_8Cl_2$. H_2O, responsáveis pela passivação do metal, através das reações (12), (13) e (14):

$$2\, Zn_{(s)} + O_{2(g)} + 2\, H_2O_{(l)} \rightarrow 2\, Zn(OH)_{2(s)} \quad (12)$$

$$5\, Zn^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} + 8\, OH^-_{(aq)} + 2\, Cl^-_{(aq)} \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2.\, H_2O_{(s)} \quad (13)$$

$$Zn^{2+}_{(aq)} + {}^1/_2\, O_{2(g)} + 2e^- \rightarrow ZnO_{(s)} \quad (14)$$

Nas regiões próximas à camada de zinco, ou seja, onde ocorre a oxidação do metal, a concentração de Zn^{2+} é elevada e o pH próximo à superfície diminui devido à reação de

hidrólise, portanto a camada passiva não se forma. A reação de hidrólise é descrita como (15):

$$Zn^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow ZnOH^{+}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)} \quad (15)$$

Atualmente, o interesse pela deposição de ligas de zinco tem aumentado, visto que as ligas podem proporcionar maior proteção à corrosão que os revestimentos de zinco puro em aço. Em especial, a liga Zn-Ni tem mostrado maior destaque que depósitos de outras ligas de zinco ou cádmio (ALFANTAZI, 1997; OZGA, 2003; ELKHATABI, 1999; MULLER, 2001; RAMANAUSKAS, 1998). Depósitos de Zn contendo 15-20% de níquel tem quatro vezes a resistência à corrosão de um depósito de cádmio-titânio (SAFRANEK, 1986). A resistência à corrosão de coberturas de ligas eletrodepositadas de Zn-Ni, dentro de uma certa faixa de composição (12-14% Ni), pode ser 5-6 vezes maior que o zinco puro de igual espessura (WATSON, 1988; HALL, 1983). Eletrodepósitos de Zn-Ni são usados principalmente como coberturas para melhorar a resistência à corrosão de corpos de aço de automóveis. São coberturas consideradas para diversas outras aplicações, como por exemplo, nas indústrias eletrônicas (BAKER, 1985; BROOMAN, 1993). Essa resistência, em princípio, depende da estrutura cristalina, morfologia e microestrutura dos depósitos. Em uma região contendo mais zinco, a forma da fase é γ (ccc) e η (hexagonal). O controle destas fases é importante, porque a fase-γ mostra boa resistência à corrosão, mas é frágil. Por outro lado, a fase-η mostra deficiente resistência à corrosão, mas é dúctil (KONDO, 1995). Os autores relatam detalhes de morfologia e microestrutura dos eletrodepósitos de Zn-Ni como uma função da quantidade de zinco (KONDO, 1991). Os ensaios de corrosão mostraram que os codepósitos de Zn-Ni sobre substrato ferroso podem apresentar mecanismos de proteção catódica em relação ao substrato, ou podem comportar-se catodicamente e que estas caraterísticas têm relação com os percentuais de Ni nas ligas. As ligas exibem estruturas uniformes nodulares e apresentam alta resistência a corrosão, podendo substituir com grande vantagem os depósitos de zinco convencionais (SILVA, 2000).

A técnica de impedância eletroquímica tem sido aplicada com sucesso para avaliar a resistência à corrosão de ligas metálicas. Barceló et al. (1998) estudaram o comportamento de ligas Zn-Ni eletrodepositadas em testes de névoa salina e através da técnica de impedância. Os autores concluíram que os revestimentos com R_p maiores do que 35 kΩ cm^2 ou j_{corr} inferior a 0,4 μA cm^{-2} passariam no controle de qualidade industrial (480 horas para o surgimento da corrosão branca). O uso da impedância em combinação com a microscopia eletrônica de varredura evidencia as diferenças entre o mecanismo da corrosão de cobertura do Zn e da liga Zn-Ni em aço com testes de exposição natural. Estes testes mostraram que a estrutura contendo fissuras, inicialmente presente na superfície Zn-Ni foi aumentada durante o ataque corrosivo. Para o revestimento de liga Zn-Ni, o enriquecimento de Ni e a camada de barreira de produtos de corrosão tem influência muito limitada. A proteção adicional oferecida por esta liga foi causada principalmente pelo processo de corrosão por fresta ao longo do tempo. Esta particular estrutura fissurada melhorou a proteção catódica do substrato aço (MIRANDA, 1999). Velichenko (1999) analisou a superfície do filme que consistiu de zinco metálico e produtos de dissolução de Ni e Zn e visto que a taxa de desprendimento de hidrogênio era muito alta nesta fase, o pH aumentou próximo da superfície do eletrodo e favoreceu a precipitação dos compostos oxidados de zinco. Uma matriz metálica incluindo hidróxido de zinco ou hidroxicloreto de zinco foi então obtida.

O zinco, codepositado com metais tais como níquel, ferro e cobalto, têm a vantagem de combinar as propriedades de sacrifício em substratos de ferro com um potencial eletroquímico mais nobre que reduz a taxa de corrosão da cobertura. Segundo Carpenter (2002), Zn-Co é suposto ter melhor resistência à corrosão que as outras ligas de zinco, resistência que está relacionada à quantidade de cobalto. O Zn-Co é usualmente eletrodepositado à partir de eletrólito alcalino, mas também pode ser depositado à partir de banho ácido. A vantagem de usar eletrólito alcalino é que a adesão e ductilidade do depósito é excelente. A influência do tratamento térmico na resistência à corrosão de liga Zn-Co, eletrodepositada à partir de baixa quantidade de cobalto em eletrólito alcalino. O estudo foi realizado usando microscopia eletrônica de transmissão para relacionar a

precipitação de fases com as variações na resistência à corrosão das ligas. As imagens das amostras como depositadas e após tratamento térmico mostrou a precipitação da fase a qual foi identificada como Co_5Zn_{21}. Entretanto, os testes de corrosão não mostram mudanças apreciáveis na resistência à corrosão destas ligas (CARPENTER, 2002; CUNHA, 2003).

O composto clorídrico monohidratado de hidróxido de zinco, $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$, foi encontrado na liga Zn-Co após os experimentos (BOSHKOV, 2002). A presença do composto aumenta a resistência à corrosão graças ao baixo valor do produto de solubilidade ($6{,}31 \times 10^{-15}$) e assegura melhor proteção. Além disso, a habilidade protetora de mono e bi-camadas dos sistemas galvânicos (cromatizados e não-cromatizados) foi determinada utilizando medidas de resistência à polarização. Após os ensaios de corrosão de ligas Zn-Co não-cromatizadas e cromatizadas em solução aerada de NaCl 5%, o $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ é formado. Dupla proteção é assegurada no caso da amostra cromatizada – de um lado o filme cromatizado e de outro o $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ formado nas áreas danificadas do filme.

As propriedades de corrosão dos eletrodepósitos de ligas Zn-Co-Fe (40% m/m Co e 1% m/m Fe) em aço foram estudadas usando várias técnicas eletroquímicas e comparadas com as coberturas de Zn e Cd em solução de NaCl 3,5% (LODHI, 2009). Foi encontrado que ligas Zn-Co-Fe com quantidade relativamente baixa de Co (< 7%) mostraram valores de potencial de circuito aberto próximos ao do Zn puro e os valores de potencial não variaram significativamente para os períodos de imersão acima de 120 horas. Tanto o Zn como as ligas Zn-Co-Fe com teores de Co < 7% e de Fe < 1% mostraram baixa proteção por efeito barreira, tanto obtidas das medidas de polarização potenciodinâmicas como da resistência à polarização. Para as ligas de Zn-Co-Fe com quantidade de Co relativamente alta (> 32% Co) o potencial de circuito aberto mostrou ser muito próximo daquele para a cobertura de cádmio e a diferença de potencial entre o aço e as coberturas é também baixa comparada às ligas Zn-Co-Fe com quantidade de Co relativamente baixa. As coberturas de Zn-Co-Fe com alta quantidade de Co são supostos proteger o substrato aço por um tempo maior, no entanto, devido ao mecanismo de

dezincificação, o enobrecimento da superfície com Co ocorre e o potencial é movido para valores significativamente mais positivos por maiores tempos de imersão. A resistência à corrosão determinada pelas técnicas eletroquímicas foi confirmada pelos testes de *salt spray* mostrando a resistência à corrosão superior de Zn-Co-Fe contendo alta quantidade de Co e o baixo desempenho de Zn puro e ligas com menor quantidade de Co (LODHI, 2009).

A resistência à corrosão dos eletrodepósitos de zinco com elementos do grupo do ferro, em particular, Ni, Fe e Co obtidos sobre aço carbono foi analisada através de técnicas eletroquímicas, em soluções de NaCl e Na_2SO_4 10^{-1} mol dm^{-3}, à temperatura ambiente onde revelaram uma maior resistência à corrosão das ligas em relação ao Zn. As camadas mais resistentes à corrosão foram as contendo 16% de Ni (55 dias), 5% de Fe (20 dias) e 18% Co (75 dias). As ligas de Zn apresentaram morfologias superficiais diferentes, onde as ligas de Zn-Ni apresentaram uma superfície homogênea com a presença de grãos e trincas, as ligas Zn-Fe apresentaram grãos hexagonais quando depositadas em densidade de corrente superior a 2 mA cm^{-2} e as ligas de Zn-Co apresentaram glóbulos esféricos sobrepostos a uma camada mais interna, sendo que a densidade de glóbulos diminui com o aumento da densidade de corrente. De um modo geral, os teores de Ni, Fe e Co aumentaram na camada com o aumento da densidade de corrente (LIMA NETO, 2002). Parâmetros estruturais do metal, como imperfeições da rede e textura, são responsáveis pelas propriedades dos filmes de óxidos, os quais determinam a resistência à corrosão das coberturas. Uma estrutura amorfa e uma quantidade maior de óxido de Zn hidratado no filme do produto de corrosão reduzem as taxas de corrosão para as ligas Zn-Co e Zn-Ni, quando comparados a aqueles de Zn e Zn-Fe. É esperado que a estrutura cristalina afete a espessura, composição, porosidade, adesão, força e solubilidade dos filmes na superfície, e daí, o comportamento da corrosão do filme na superfície metálica (RAMANAUSKAS, 1999; SHREIER, 1994).

1.5.3 Inibidores de corrosão para revestimentos de Zn e suas ligas

O aumento da resistência à corrosão pelo uso dos inibidores constitui-se em uma técnica muito utilizada, especialmente quando o meio corrosivo é liquido e se trabalha em circuito fechado. Os inibidores de corrosão são substâncias que quando adicionadas ao meio corrosivo, em quantidades adequadas, são capazes de reduzir ou até mesmo inibir completamente o processo corrosivo (ALENTEJANO, 2003; BRETT, 1993). Substâncias com essas características têm sido muito usadas como um dos melhores métodos para a proteção contra a corrosão, e muitas pesquisas, visando a utilização de novos compostos com esse objetivo, têm sido estimuladas por diversas indústrias. Dois processos são envolvidos na ação dos inibidores, o primeiro envolve o transporte do inibidor até a superfície do metal e o segundo envolve a interação química entre o inibidor e a superfície do metal (ALENTEJANO, 2003). Existem diferentes classificações para os inibidores, entre as quais aquelas baseadas na composição (inibidores orgânicos e inorgânicos) e no comportamento (inibidores oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção). Segundo Vicente Gentil (1996), os inibidores que merecem destaque são os anódicos, catódicos e os de adsorção.

Os inibidores anódicos são compostos que inibem as reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo pela formação de compostos insolúveis nestas áreas, modificando-lhes o potencial, deslocando para valores mais positivos. Os inibidores anódicos deslocam o potencial de corrosão para valores mais positivos, devido às reações anódicas (CASTANHEIRO, 2008). Esse processo de formação da película protetora chama-se passivação (ALENTEJANO, 2003; TRABANELLI, 1987). Nesse caso é importante determinar a concentração crítica do inibidor, ou seja, a quantidade mínima acima da qual não se observa a corrosão em um determinado meio (DUTRA, 2002), porque se a concentração não for ideal, a camada protetora não se formará por toda extensão da superfície do material, consequentemente proporcionará a corrosão localizada das áreas não protegidas. Os cromatos estão entre os mais empregados inibidores anódicos de corrosão para o ferro, aço, zinco, alumínio, cobre, latão, chumbo e diversas ligas, devido à eficiente proteção aliada de aplicabilidade para diferentes metais. Mesmo

relativamente pequenas concentrações de cromato presentes em águas ou em soluções salinas corrosivas, ocasionam substancial redução da taxa de corrosão, sendo importante os cuidados nas concentrações indicadas, a fim de evitar a corrosão localizada. Os inibidores inorgânicos apresentam baixo custo, são muito usados nas indústrias de acabamento metálico, mas, um dos problemas ambientais existentes é a eliminação dos compostos de cromo hexavalente.

Por analogia com cromato, devido apresentarem estrutura eletrônica similar, a literatura mostra que outros íons como TcO_4^- (pertecnetato), MoO_4^{-2} (molibdato), WO_4^{-2} (tungstato), ReO_4^- (perrenato) são considerados inibidores de corrosão promissores para os aços carbono ou aços de baixa liga, por possuírem boa eficiência, serem menos tóxicos e por não apresentarem riscos ao meio ambiente e à saúde humana (DIAMANTINO, 2000).

Os inibidores catódicos são compostos que inibem os processos catódicos, como resultado da formação de produtos insolúveis nestas áreas. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico. Essa inibição provoca acentuada polarização catódica. Sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel são usados como inibidores catódicos, porque os íons Zn^{+2}, Mg^{+2} e Ni^{+2} formam com a hidroxila, OH^-, na área catódica, os respectivos hidróxidos insolúveis: $Zn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, cessando o processo corrosivo. Os inibidores catódicos alteram o potencial de corrosão para valores mais negativos, porque polarizam as reações catódicas (CASTANHEIRO, 2008). Nesse caso a concentração mínima não é um fator crítico, porque ainda que a área não esteja completamente coberta pelos compostos insolúveis, não haverá a dissolução do metal, e com isso não haverá corrosão localizada nessa região (ALENTEJANO, 2003; TRABANELLI, 1987).

Os inibidores formadores de película são compostos que têm a propriedade de formar películas por adsorção à superfície metálica criando um filme protetor, simultaneamente, sobre as áreas anódicas e catódicas, impedindo assim a ação do meio sobre o metal. Os inibidores promovem a polarização anódica ou catódica e os

formadores de películas aumentam a resistência de contato das áreas anódicas e catódicas das pilhas de corrosão. Os processos mistos resultam em uma variação muito pequena no potencial de corrosão (ALENTEJANO, 2003; TRABANELLI, 1987). Nesse grupo estão incluídas substâncias orgânicas, entre elas estão os colóides, sabões de metais pesados e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, podendo citar os aldeídos, aminas, uréia e outros.

A efetividade do inibidor de corrosão depende do tipo de metal e das propriedades do meio corrosivo. Um parâmetro importante na utilização de um inibidor obtendo uma boa relação custo benefício é o tamanho das moléculas do inibidor que altera a ação dos inibidores, porque as moléculas pequenas vão penetrar na camada de óxidos e se adsorver nos defeitos diminuindo a concentração dos cloretos dentro desses sítios. Para espécies maiores a adsorção ocorrerá sobre a camada de óxido, bloqueando a entrada de íons agressivos no óxido sobre o metal (ILEVBARE, 2003).

Os oxi-ânions têm se mostrado eficientes, principalmente, como inibidores de corrosão para o ferro e aço. A inibição da nucleação e crescimento do pite na superfície passiva do ferro em uma solução tampão de borato contendo Cl^- foi estudada por Fugioka et al. (1996). Das medidas de polarização realizadas, observaram que o potencial de pite e o de repassivação foram variados em direção a potenciais mais positivos pela adição de MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} e NO_2^-, indicando a retenção da nucleação e propagação do pite. CrO_4^{2-} e VO_3^- proporcionaram a retenção da nucleação, mas estimularam o crescimento do pite. Na presença do NO_2^- o potencial de repassivação aumentou, ao passo que pouco efeito no potencial de pite foi obtido. A inibição da nucleação e crescimento do pite na superfície do ferro passivado pelos inibidores oxidantes pode ser entendido em termos de uma interação de ácido e base.

O cromato e o molibdato para algumas ligas de Al apresentaram efeito de inibição da corrosão, ao passo que o tungstato promove a corrosão por pite (SILVA, 2005; SHAW, 1990). A análise quantitativa da superfície sobre estas ligas após imersão indicou que os pites são predominantemente cônicos ou quase cônicos e irregulares e em geral, os pites são mais largos que profundos. Apesar da presença dos inibidores, uma vez que o

pite se inicia, o crescimento tem a mesma intensidade. Uma concentração maior de compostos de Cr (VI) nas camadas passivas de cromato das amostras pode ser a razão de sua superior resistência à corrosão. Em condições naturais, as medidas de corrente de corrosão de pite para o zinco mostram que, de um modo geral, o aumento na concentração do íon agressivo resulta no aumento da corrente de corrosão (SHAMS EL DIN, 1975; RAMANAUSKAS, 2001). O inverso foi observado quando a concentração do agente inibidor era aumentada. A agressividade dos íons estudados diminui na ordem $Cl^- > Br^- > I^-$ e o poder de inibição diminui na ordem $CrO_4^{2-} > HPO_4^{2-} > WO_4^{2-}$.

O comportamento de filmes passivos formados a partir de polarização anódica (BIJIMI, 1983) e catódica (WILCOX, 1987), sobre o zinco foi estudado na presença dos seguintes oxi-ânions: CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}. Foi verificado que o tratamento anódico do zinco foi mais eficiente no intervalo de pH 9 a 10,5 e no intervalo de concentração de 0,1 a 1,0 mol L^{-1}, para todos os ânions estudados. A interpretação desses resultados foi feita com base na estabilidade das espécies insolúveis previstas nos diagramas de equilíbrio potencial-pH para o zinco e crômio em solução aquosa. A sobreposição dos diagramas de $Zn\text{-}H_2O$ e $Cr\text{-}H_2O$ mostra que as regiões de estabilidade dos óxidos e hidróxidos insolúveis para o metal e oxi-ânion são coincidentes, tornando ótimas as condições observadas para o processo de passivação. No caso dos íons molibdato e tungstato, este comportamento não é observado e, portanto, a passividade foi atribuída à formação do $Zn(OH)_2$, cuja estabilidade situa-se no intervalo de pH 8,5 e 10,5. Foi observado que a melhor temperatura para o cromato é de 20°C, enquanto que, para o molibdato e tungstato é de 60°C.

O efeito dos íons PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} e NO_2^- na corrosão localizada do aço em solução de NaCl 0,1M foi estudado usando técnicas de microscopia eletrônica de varredura e polarização potenciodinâmica (REFAEY, 2000). A adição dos ânions mencionados causa uma mudança do potencial de pite para valores mais positivos, indicando um efeito inibidor dos ânions adicionados sobre o ataque do pite. As características de adsorção dos ânions sobre a superfície do aço têm um papel importante no processo de inibição. A adição do NO_2^- inibe a corrosão por pite e o efeito inibidor

aumenta com o aumento da concentração do ânion, provavelmente ocorre devido sua rápida redução à NH_4^+ durante a reação de dissolução do aço. O oxigênio residual na superfície desencadeia a oxidação do aço dando Fe_2O_3. Além do mais, íons NO_2^- podem adsorver-se na superfície do filme de óxido e desalojar o íon Cl^- dos sítios, aumentando a resistência à corrosão por pite.

A morfologia e as características eletroquímicas das superfícies de zinco convertidas em banhos ácidos de molibdato de sódio ($Na_2MoO_4 .2H_2O$) por imersão simples foi caracterizado (MAGALHÃES, 2004). Várias composições de banho foram empregadas para avaliar as propriedades da camada como uma função do ácido usado para ajustar o pH (H_3PO_4, H_2SO_4 e HNO_3), o seu pH (3 e 5), tempo de imersão (1, 5 e 10 min) e aditivos (F^-, NO_2^- e NO_3^-). Entre as condições testadas, a conversão com banhos de molibdato 0,3 M em pH 3 acidificado com ácido fosfórico por 10 min comprova a melhor performance no teste de corrosão. O mecanismo de inibição dos filmes de molibdato produzido em banhos ácidos fosfóricos foi similar àquele de cromato, embora os tratamentos de cromato usados como referência ainda tem uma melhor performance anticorrosiva quando comparadas com os testes de coberturas de molibdato.

A passivação de revestimentos de ligas de zinco em molibdato por tratamento catódico foi estudada com o intuito de avaliar a resistência à corrosão dos filmes de óxidos de molibdênio aplicados sobre revestimentos de Zn-Ni e Zn-Co eletrodepositados por corrente pulsada e contínua sobre chapas de aço 1050 (SILVA, 2002). Os revestimentos de liga Zn-Ni e Zn-Co apresentam maior resistência à corrosão do que o zinco puro e no caso da liga de Zn-Co os depósitos apresentaram desempenho inferior ao Zn-Ni, porém necessitam de um tratamento de passivação posterior como objetivo de reduzir a formação dos produtos de corrosão branca. A cromatização, é o processo que apresenta os melhores resultados como tratamento de passivação para ligas de zinco, embora este inibidor seja bastante tóxico. A partir deste estudo foi possível verificar que a liga Zn-Ni obtida por corrente pulsada apresenta uma morfologia mais refinada do que quando produzida por corrente contínua, o que pode ter aumentado sua resistência à corrosão. O filme de molibdato, obtido sobre a liga por corrente pulsada também revelou

maior resistência à corrosão em decorrência da distribuição das trincas e aderência do filme (PAGOTTO Jr., 1999).

Tomachuk (2002) pôde concluir que o teor de Co aumenta linearmente com o aumento da densidade de corrente, independentemente da técnica de eletrodeposição utilizada. Com corrente pulsada foi possível obter revestimentos com granulação fina, com espessura homogênea, aderentes e com teor de Co maior. A corrente pulsada modifica a direção preferencial do crescimento cristalino no depósito e isso pode ser atribuído à concentração de Co na superfície.

Esforços têm sido feitos buscando possíveis alternativas aos banhos de cromato e, a busca de espécies alternativas ao cromato nos tratamentos de conversão está baseada na procura de elementos que apresentem semelhança química com o cromo. Por isso, molibdatos, tungstatos, permanganatos e vanadatos (grupos V, VI e VII da tabela periódica) estão sendo estudados, podendo-se encontrar na literatura alguns trabalhos (GABE, 1988; ALMEIDA, 1998a; ALMEIDA, 1998b; VAN DE LEEST, 1980; TREACY, 1999).

1.5.4 Resistência à corrosão do Zn e suas ligas após conversão química

A camada de zinco pode sofrer desgaste, descoloração ou manchas que ocorrem de vestígios do suor humano durante o manuseio, o qual contém produtos agressivos que ficam impregnados na superfície do zinco comprometendo o material. Em função disso, os revestimentos de zinco devem receber um pós-tratamento com o objetivo de retardar a formação desses produtos de corrosão, podendo destacar a aplicação dos revestimentos ou camadas de conversão, que além de melhorar as propriedades anti-corrosivas ao material servem de base para a aplicação posterior de tintas em substratos metálicos. Essas camadas são originárias de tratamentos químicos feitos nas superfícies metálicas e o modo de atuação de um tratamento de conversão consiste em transformar a superfície do substrato metálico do estado ativo para o estado passivo. A camada que se forma é uma mistura de produtos de corrosão do substrato e espécies reduzidas dos íons presentes no

banho de conversão atuando como barreira contra a corrosão e, com isso, aumentando o tempo de vida útil dos materiais metálicos.

Acredita-se que o mecanismo de formação das camadas de conversão é dado pelo contato da superfície metálica com o banho, onde o processo se inicia por um ataque ácido, que resulta na oxidação do metal e reações de redução, com elevação do pH na interface metal/solução promovendo a precipitação de uma camada na superfície do metal (GIGANDET, 1995).

Segundo Silva (2007), os banhos de cromatização utilizados industrialmente contêm uma fonte de cromo hexavalente que pode ser introduzida na forma de ácido crômico (CrO_3), dicromato de sódio ($Na_2Cr_2O_7$), dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) ou cromato de sódio (Na_2CrO_4), além de ácidos orgânicos ou inorgânicos, dos quais ácido sulfúrico e ácido clorídrico são os mais comumente utilizados. Ativadores também são utilizados para diminuir o tempo do processo, sendo que os principais ativadores utilizados são os íons fluoreto, sulfato, nitrato, cloreto, acetato e formiato. O efeito de cada uma das substâncias adicionadas aos banhos não é muito bem conhecido, sendo os resultados positivos alcançados no desenvolvimento dos processos de cromatização muito mais empíricos do que científicos.

Através do estudo realizado sobre o efeito da adição de sulfatos como ativadores nos banhos de cromatização foi concluído que para concentrações inferiores a 0,03 M, os sulfatos catalisam a dissolução do zinco, facilitando a formação da camada, já para concentrações maiores que 0,03 M a velocidade de dissolução do zinco tende a ficar constante e a camada de cromatização fica cada vez menos espessa (WILLIANS, 1976; GIGANDET, 1997).

Nos processos de cromatização, fatores como o pH dos banhos influenciam na coloração, espessura e cinética de formação das camadas (PANOSSIAN, 1997) e a diminuição desse parâmetro causa um aumento na massa da camada formada para um mesmo tempo de conversão (GIGANDET, 1995; PANOSSIAN, 1997). Portanto, existe um valor ótimo de pH no qual a cinética de formação da camada é máxima, sendo que abaixo desse valor pode ocorrer a solubilização dos produtos da reação e aumento na

velocidade de dissolução do zinco, provocando perdas consideráveis do depósito. A temperatura tem influência direta na velocidade de formação da camada de cromatização, aumenta a sua massa em temperaturas mais elevadas (MAGALHÃES, 1998). A agitação da solução durante o processo de cromatização provoca uma ativação na reação de dissolução do zinco e permite a formação de uma camada mais uniforme (PIRNÁT,1993).

A formação da camada de cromatização sobre o zinco se dá segundo duas etapas principais: a dissolução do zinco em meio ácido (16) e a formação de precipitados de cromo trivalente na superfície do zinco a partir de dicromato (17) e de cromato (18), de acordo com as seguintes reações simplificadas (MAGALHÃES, 2002):

$$Zn + 2H^{+} \rightarrow Zn^{+2} + H_2 \quad (16)$$

$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^{+} + 6e^{-} \rightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O \quad (17)$$

$$CrO_4^{-2} + 8H^{+} + 3e^{-} \rightarrow Cr^{+3} + 4H_2O \quad (18)$$

Um mecanismo no qual ocorre nas zonas anódicas a dissolução do zinco e nas zonas catódicas a liberação de hidrogênio, para um meio de dicromato acidificado (eq. 19) foi apresentado por Marikkanu (1987). Ocorre desprendimento de hidrogênio paralelamente à redução do cromo hexavalente em cromo trivalente, formando o hidróxido de Cr(III) e liberando íons hidroxilas na solução (eq. 20). O aumento do pH na interface metal/solução resulta na formação de íons cromato (eq. 21). O hidróxido e os íons cromato reagem entre si, precipitando como um complexo básico (eq. 22). Parte dos íons dicromatos que não reagem são reduzidos, formando uma camada porosa de trióxido de Cr(III) (eq. 23).

$$Zn + 2HCr_2O_7^{-} + 2H^{+} \rightarrow Zn^{+2} + 2HCr_2O_7^{-} + H_2 \quad (19)$$

$$HCr_2O_7^{-} + 3H_2 \rightarrow 2Cr(OH)_3 + OH^{-} \quad (20)$$

$$HCr_2O_7^- + H_2O \rightarrow 2CrO_4^{-2} + 3H^+ \quad (21)$$

$$2Cr(OH)_3 + CrO_4^{-2} + 2H^+ \rightarrow Cr(OH)_3.CrOH.CrO_4 \downarrow + 2H_2O \quad (22)$$

$$Cr_2O_7^{-2} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow Cr_2O_3 + 4H_2O \quad (23)$$

Tomachuk et al. (2002) estudaram a resistência à corrosão de revestimentos de zinco obtidos industrialmente e submetidos à tratamento de conversão à base de cromatos, cromatização amarela e preta. As técnicas utilizadas foram a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução aerada de NaCl 0,6 N e ensaio de exposição em câmara de névoa salina. Os resultados mostraram que a camada de cromatização é uniforme, homogênea e apresenta na superfície uma rede de fissuras, que são mais marcantes nos cromatizados pretos. Isso foi atribuído ao maior teor de cromo na superfície e ao aumento da espessura das camadas, que melhora a resistência à corrosão dos eletrozincados cromatizados, observados por EIS. Os ensaios de exposição em câmara de névoa salina mostraram para eletrozincados cromatizados preto e amarelo que o tempo de início de corrosão branca foi de 72 horas e da corrosão vermelha 480 horas.

Foram investigadas as características morfológicas, estruturais e de resistência à corrosão de revestimentos de Zn-Co (0,4% a 1,2%Co) obtidos através de eletrodeposição por corrente pulsada e corrente contínua em banho aditivado a base de cloretos e que foram submetidas a um pós-tratamento a base de cromatos (FEI, 2004). A resistência à corrosão foi analisada com técnicas eletroquímicas e com ensaio de exposição em câmara de névoa salina. Os resultados experimentais obtidos mostraram que a eletrodeposição por corrente pulsada é mais eficiente que por corrente contínua, porque é possível obter codepósitos com maior teor de Co e com superfície mais ativa. O início da corrosão branca (corrosão do zinco) foi observado depois de 24 horas para os dois casos em estudo.

O comportamento da corrosão de coberturas de zinco cromatizado e ligas Zn-Ni cromatizadas, obtidas a partir de diferentes produções industriais foi estudado por Fratesi

(1996) por meio de testes de *salt spray* e testes eletroquímicos em soluções aeradas de NaCl 0,6 M. Em soluções quase neutras, todas as coberturas de Zn-Ni cromatizadas mostraram melhor resistência à corrosão do que os revestimentos convencionais de Zn cromatizados. A acidez causa uma diminuição na resistência à corrosão tanto em Zn cromatizado como na liga Zn-Ni cromatizada. A influência negativa de meio ácido pode ser explicado pela destruição rápida da camada de cromato, pela despolarização da reação catódica de redução de hidrogênio, que ocorre particularmente em ligas Zn-Ni. A resistência à corrosão das ligas Zn-Ni é atribuída geralmente à fase γ, entretanto o comportamento de liga Zn-Ni cromatizada obtida usando banho alcalino mostrou que a resistência à corrosão depende também da homogeneidade estrutural.

Testes de *salt spray* realizados por Sohi (2003) sobre chapas de aço com eletrodepósitos de Zn-Ni revelaram uma maior resistência à corrosão comparada ao Zn puro, sendo a que a liga Zn-13% Ni apresentou maior proteção. Também foi verificado que o tratamento da liga por conversão de cromato aumenta significativamente a resistência à corrosão. Resultados similares foram obtidos por Baldwin (1994) para ligas com teores de níquel entre 12 e 15%. De acordo com o autor, a diminuição da proteção para teores de Ni superiores a essa faixa resulta da perda da proteção galvânica. Em meio aquoso, sobre a superfície do revestimento de Zn-Ni rico em zinco, um filme branco contínuo e aderente de produto de corrosão composta de hidróxido de zinco, considerado um isolante efetivo, diminui a velocidade de corrosão. As análises dos produtos de corrosão para os revestimentos de zinco puro mostraram que a camada de hidróxido sofre um rápido processo de desidratação, levando à formação de óxido de zinco que é caracterizado por ser um produto de corrosão branco e volumoso. O óxido de zinco é considerado menos eficiente como uma barreira contra a corrosão devido à sua característica semi-condutora e a baixa aderência.

No estudo realizado por Silva (2005), coberturas de conversão de superfícies de zinco foram obtidas com banhos de tungstato acidificado por ácido fosfórico sob diferentes condições experimentais. Os potencial em circuito aberto e pHs locais foram monitorados durante os processos de conversão. As camadas foram submetidas para testes

de imersão monitorados pelas técnicas eletroquímicas, MEV e estudo de raios X e revelaram que o processo de conversão ocorre em um valor específico de pH e que a cobertura de conversão em tungstato e cromato são semelhantes.

CAPÍTULO 2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS UTILIZADOS

2.1.1 Eletrólitos

Nos ensaios eletroquímicos e não-eletroquímicos utilizou-se soluções aquosas de NaCl 3,5% (m/m), com e sem a adição de Na_2CrO_4, Na_2MoO_4 e Na_2WO_4 na concentração de 5,0 x 10^{-2} M, em temperatura ambiente. Em todos os casos o pH da solução foi ajustado no valor de 8,2 por adição de hidróxido de sódio diluído, com o auxílio de um agitador magnético, empregando-se um pHmetro com eletrodo de vidro combinado. A escolha da solução e o respectivo pH foram feitos para simular a água do mar, cujo pH varia de 7,4 a 8,5 (ANDERSON, 2008), o qual corresponde à condição de maior agressividade do meio. Todas as soluções foram preparadas a partir de água destilada e reagente de grau analítico.

2.1.2 Eletrodos

Como contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina em formato de espiral de grande área. Neste trabalho, todos os potenciais se referem ao eletrodo de prata-cloreto de prata, $Ag/AgCl_{(s)}/KCl_{sat(aq)}$ (0,197 V *vs.* ENH), onde um capilar de Luggin foi adaptado para diminuir a distância entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Como eletrodo de trabalho utilizou-se um substrato de aço comum, SAE 1010, de 0,75 mm de espessura, sobre o qual foi depositado o Zn e as ligas Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co. As chapas foram previamente preparadas para receber o tratamento de eletrodeposição, cujo processo de obtenção foi realizado no laboratório piloto da Enthone, cujos processos e marcas são propriedades da Cookson Electronics Brasil Ltda. Esta empresa comercializa processos de eletrodeposição de metais puros e de ligas de zinco, preparados através de banhos de eletrodeposição completos, ou seja, contendo aditivos, que permitem controlar propriedades do depósito como aderência,

brilho, homogeneidade, refino dos grãos e a solubilização dos elementos de liga no banho.

Os eletrodepósitos de Zn e suas ligas foram preparados sobre chapas de aço com dimensão de 35x15 cm, fixadas em gancheiras e adaptadas aos tanques de eletrodeposição. O processo de eletrodeposição passa previamente por uma etapa de decapagem ácida e, em seguida, individualmente as placas foram submetidas ao tratamento de eletrodeposição de Zn puro e ligas Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co, todos obtidos em banhos industriais alcalinos à base de cloretos, isentos de cianeto, em temperatura ambiente, onde a densidade de corrente aplicada foi de 3 A dm^{-2}, durante 15 minutos.

Para o estudo foram preparados dois lotes de placas, sendo o primeiro sem tratamento (ST) e o segundo lote tratado por cromatização (TC). A cromatização consistiu na imersão, imediatamente após o processo de eletrodeposição, das chapas de aço por 15 segundos em banhos cromatizantes *clear* para a liga Zn-Ni ou *azul* para o eletrodepósito de Zn e as ligas Zn-Co e Zn-Fe-Co. A liga Zn-Ni foi submetida ao passivante *clear*, porque é o tratamento mais utilizado comercialmente. A cromatização *clear* tem como base o cromo hexavalente, diferenciando-se da cromatização azul, que é o cromo trivalente. A Tabela 1 mostra os diferentes eletrodepósitos estudados e as respectivas condições em que foram preparados:

Tabela 1. Eletrodepósitos estudados e respectivas condições de preparação.

Eletrodepósito	**Tratamento aplicado**
Zn (ST)	Sem tratamento de cromatização
Zn (TC)	Tratado por cromatização (PERMAPASS 3080® - cromatização *azul*)
Zn-Ni (ST)	Sem tratamento de cromatização
Zn-Ni (TC)	Tratado por cromatização (ENTHOX E 500® - cromatização *clear*)
Zn-Co (ST)	Sem tratamento de cromatização
Zn-Co (TC)	Tratado por cromatização (PERMAPASS 3080® - cromatização *azul*)
Zn-Fe-Co (ST)	Sem tratamento de cromatização
Zn-Fe-Co (TC)	Tratado por cromatização (PERMAPASS 3080® - cromatização *azul*)

PERMAPASS 3080® - cromo trivalente; ENTHOX E 500® - cromo hexavalente.

As Figuras 2a e 2b mostram, respectivamente, os esquemas dos processos de eletrodeposição sem e com tratamento de cromatização.

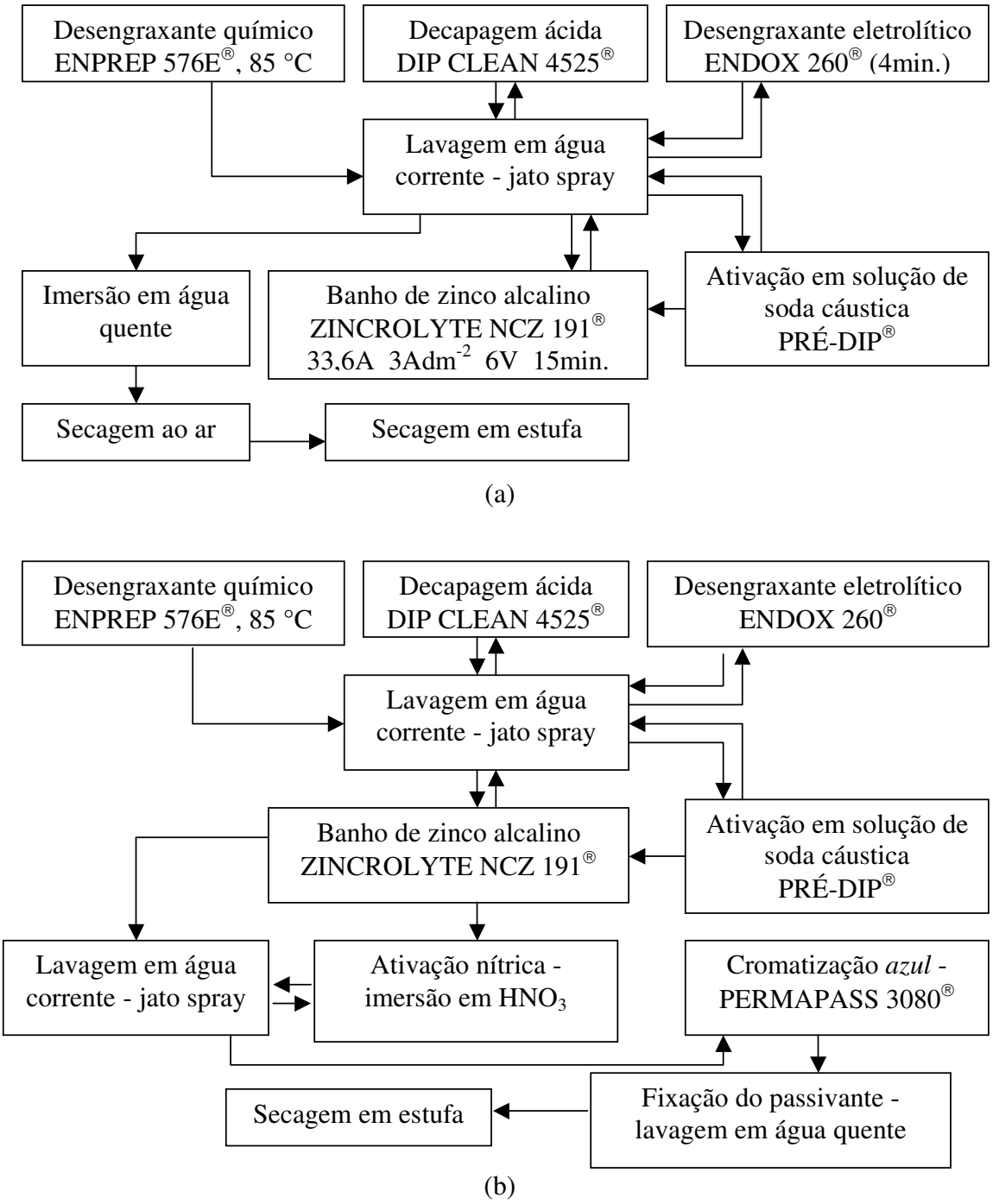


Figura 2. Esquema das etapas do processo de eletrodeposição a) sem tratamento e b) com tratamento de cromatização.

As chapas de aço após receberem os eletrodepósitos foram seccionadas em corpos-de-prova medindo (2 x 2) cm e armazenadas em recipientes plásticos, em um dessecador contendo sílica gel, para minimizar o contato com o ar atmosférico e umidade.

2.1.3 Célula eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma célula do tipo "Flat" (Figura 3) para amostras planas. A célula da marca EG&G com capacidade para 250 mL de solução, era constituída por um corpo de vidro cilíndrico na horizontal adaptado em um suporte de acrílico, com orifícios distribuídos adequadamente para acomodação dos eletrodos de trabalho, auxiliar e referência, entrada e saída de gás.



Figura 3. Célula do tipo "Flat" para amostras planas, da marca EG&G.

2.1.4 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a realização da parte experimental foram:

- ✓ Espectrômetro PERKIN ELMER AANALYST 300 (IQ/UNESP);
- ✓ pHmetro DIGIMED modelo DM20 com eletrodo combinado de vidro;
- ✓ Agitador magnético TECNAL modelo TE-085;
- ✓ Banho ultra-sônico THORNTON modelo Metasom-14;
- ✓ Câmara de névoa salina EQUILAN (Enthone);
- ✓ Balança eletrônica semi-analítica da TECNAL;
- ✓ Microprocessador digital Meter Instrutherm ME-240
- ✓ Microdurômetro MICROMET 2004 – MICROHARDNESS TESTER (BUEHLER) (EEL/USP);
- ✓ Rugosímetro MITUTOYO, modelo Surftest-301, com padrão de calibração de aproximadamente 2,95 μm e resolução de 0,01 μm (DMT/UNESP);
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura LEO VP-1450, munido de sonda de microanálise de espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EEL/USP);
- ✓ Difratômetro RICH. SEIFERT & CO. RONTEGENWERK GERMANY, Iso Debyeflex 1001 ou SHIMADZU, XRD-6000 (EEL/USP);
- ✓ Potenciostato/galvanostato MQPG-01, com uma interface MQ/12/8PCC;
- ✓ Potenciostato/galvanostato EG&G PAR 283, interfaceado a um microcomputador PC e controlados através dos programas SoftCorr III e Power Suite.

2.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.2.1 Técnicas não-eletroquímicas

2.2.1.1 Análise por espectrometria de absorção atômica por chama

A espectroscopia de absorção atômica se baseia na quantidade de radiação absorvida pelos átomos neutros no estado fundamental do elemento de interesse, os quais são produzidos no nebulizador-queimador. Esta absorção é proporcional à população de átomos no estado fundamental, e que por sua vez são proporcionais à concentração da solução distribuída na chama. A quantidade absorvida é medida pela diferença entre o sinal transmitido na presença e na ausência do elemento a ser determinado. Nos instrumentos com chama, o processo de obtenção destes átomos inicia-se com a nebulização da amostra em solução. A amostra é aspirada, transformada em fino aerosol e misturada com os gases combustível e oxidante que produzem a chama. As finas gotículas são transportadas até a mesma, aquecidas e dessolvatadas, sendo o solvente eliminado, formando pequenas partículas de material sólido. Com mais calor ocorre a liquefação e vaporização da amostra. Neste momento, o elemento a ser analisado, também chamado analito, ainda está na forma de moléculas. Aplicando-se mais energia, estas moléculas dissociam-se e transformam-se em átomos livres. O número de átomos livres, no estado fundamental, formado nesta etapa, irá determinar a quantidade de radiação absorvida. A concentração da solução em análise pode ser obtida através da comparação de sua absorvância com uma solução-padrão com concentração exatamente conhecida. (CIENFUEGOS, 2000, p. 144).

2.2.1.2 Ensaio de exposição em névoa salina (*salt spray*)

O ensaio de *salt spray* é realizado para verificar a corrosão após exposição à névoa salina, são ensaios realizados segundo a norma técnica ASTM B 117.

As câmaras para testes de corrosão acelerada produzem uma atmosfera úmida com cloreto de sódio totalmente controlada, à qual é exposta a amostra. Essa exposição acelera a corrosão, simulando em pouco tempo de ensaio o que aconteceria

se a mesma amostra fosse exposta em intempérie real, por um longo tempo de exposição. Tais câmaras também são usadas para comparar os resultados dos tratamentos protetivos nas amostras (óleos protetivos, pinturas, revestimentos metálicos e não metálicos etc.). As câmaras de *Salt Spray* foram originalmente desenvolvidas para estudar a deterioração e valores protetores de coberturas metálicas em aço sob condições em que pudesse simular a atmosfera da costa marinha. Desde então o teste é utilizado para inúmeros propósitos e são de grande utilidade para diversos setores da indústria, como automobilística, aeroespacial, de tintas e vernizes, militar, eletrônica, química, universidades e institutos de pesquisas.

Alguns metais são mais afetados por uma concentração que outros, como por exemplo, a melhor concentração de salmoura para corroer o zinco é 20%, enquanto que o ferro é corroído em 3%. Para o nosso propósito, foi utilizado a solução de NaCl 5%, o qual aumenta substancialmente a corrosividade da solução para a grande maioria dos materiais estudados. Os parâmetros empregados para o teste foram:

- ✓ Temperatura da câmara: (35 $\pm$ 1) ºC;
- ✓ Temperatura do saturador: (47 $\pm$ 1) ºC;
- ✓ Vazão de névoa salina: 1mL - 2mL/ hora
- ✓ Concentração da solução de NaCl: 5% (m/m)
- ✓ pH da solução: 6,50 a 7,20

2.2.1.3 Ensaio de imersão

Os ensaios de imersão foram realizados em condições estáticas a uma temperatura de (21 $\pm$ 3) ^{o}C. A amostra utilizada com tamanho de (2 x 2) cm, pela norma ASTM G 31 (1995), para cada 1 mm^2 de área exposta são necessários 0,4 mL de solução aquosa. No experimento realizado foi utilizado um tubo de vidro com diâmetro interno de 11 mm, sendo necessário um volume 38 mL de solução de NaCl 3,5%, pH 8,2, adicionado a esse tubo com altura de 42 cm.

A limpeza das amostras foi realizada por imersão das amostras em acetona p.a. por um período de 15 minutos em banho de ultra-som. Em seguida, foram lavadas em água destilada, secadas ao ar, fixadas a uma das extremidades do tubo de vidro e

seladas externamente com cola de silicone para impedir o vazamento da solução. Os testes foram realizados para dois intervalos de tempo diferentes: 6 horas e 24 horas.

2.2.1.4 Medidas de microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers fornece uma escala contínua de dureza, medindo toda a gama de valores de dureza numa única escala. As impressões são extremamente pequenas e, na maioria dos casos, não inutilizam as peças e o penetrador, por ser de diamante, é praticamente indeformável. Este ensaio segue a norma ASTM E 92. Esta técnica consiste em endentar o material sob teste com um endentador de diamante (penetrador de pirâmide de diamante base quadrada de 136^{o} entre as faces opostas). A carga aplicada nos ensaios foi de 500 gf, com um tempo de 30 segundos da aplicação da carga, realizando-se cinco medições em cada uma das amostras.

2.2.1.5 Ensaio de rugosidade

As superfícies das amostras apresentam irregularidades quando observadas em detalhes e a importância do estudo do acabamento superficial aumenta na medida em que cresce a precisão de ajuste entre as peças a serem acopladas. O acabamento superficial é fundamental onde houver desgaste, atrito, corrosão, aparência, resistência à fadiga, transmissão de calor, propriedades óticas, escoamento de fluidos e superfícies de medição. O acabamento superficial é medido através da rugosidade superficial, a qual é expressa em micrometro, milímetro ou metro. A análise de rugosidade foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 6405-1985.

Nas medições de rugosidade superficial utilizou-se um rugosímetro portátil Mitutoyo Surftest 301, com padrão de calibração de aproximadamente 2,95 μm , com uma resolução de 0,01 μm, obtendo-se os valores do parâmetro de rugosidade média (R_a) para todos os revestimentos em estudo, realizando-se dez medições em cada uma delas.

2.2.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS)

Nesta técnica um feixe de elétrons de diâmetro controlado é projetado sobre a superfície da amostra a ser analisada, adquirindo sinais provocados por colisões destes elétrons com os elétrons da superfície da amostra. Um microscópio eletrônico de varredura é constituído basicamente por uma fonte de elétrons (sistema de iluminação), um sistema óptico (responsável pelo controle do diâmetro do feixe de elétrons projetado), porta amostra, sistema de geração de vácuo, um sistema de detecção e interpretação de sinais. A interação entre o feixe de elétrons e a superfície sólida da amostra produz vários sinais (como raios X, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, luz, calor e elétrons Auger), que são provenientes de colisões entre os elétrons do feixe e elétrons e núcleos dos átomos da amostra, emitidos a partir de diferentes profundidades de penetração na superfície da amostra. Parte do feixe que incide na superfície da amostra é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem. Há uma interação entre o feixe incidente e a superfície analisada e uma das conseqüências é a produção de raios X, que fornecem a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de elemento de baixa massa atômica.

2.2.1.7 Difratometria de raios X

Os dados foram coletados pelo intervalo 2θ entre 4^o e 120^o e alguns produtos foram identificados usando o programa "DIFFRAC" e a base de dados padrão JCPDS (1994). Esta técnica é usada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos, e para determinar comprimentos e ângulos de ligação (ATKINS, 2001). Grande parte do conhecimento sobre o interior dos sólidos vem da difração de raios X. O fenômeno da difração é uma interferência entre ondas que surge quando há um objeto no seu caminho. A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação é comparável aos espaçamentos característicos dentro do objeto que causa a difração. Portanto, para obter padrões de difração de camadas de átomos, é preciso usar uma radiação com um comprimento de onda comparável ao espaçamento das camadas.

Os raios X são gerados acelerando elétrons a velocidades muito altas e então permitindo que eles atinjam um alvo metálico. Devido à aceleração e desaceleração de cargas emitirem radiação eletromagnética, os elétrons geram radiação à medida que vão violentamente desacelerados ao chocar-se com o metal. A radiação cobre um amplo intervalo de freqüências, incluindo raios X. Entretanto, para a radiação de raios X é necessário um comprimento de onda bem-definido. Tal radiação é também gerada quando os elétrons se chocam com o alvo, mas por um mecanismo diferente. Os elétrons rápidos acertam elétrons que ocupam orbitais das camadas internas dos átomos e os retiram do átomo. Esta colisão deixa uma vacância no átomo, que é então preenchida quando outro elétron de outra camada salta para a vacância. A diferença de energia é emitida como um fóton. Devido à diferença de energia ser tão grande entre as camadas, o fóton tem uma energia muito alta, correspondente à região dos raios X.

Uma estrutura cristalina tem seus átomos dispostos na forma de uma rede tridimensional geometricamente ordenada e contínua, assim quando incidimos uma radiação de comprimento de onda λ da ordem das dimensões desse arranjo atômico, os elétrons da rede vibram devido ao campo oscilante, e, como cargas vibrando devem emitir radiação em todas as direções, tem-se ondas que são espalhadas de forma coerente formando padrões de difração (STOUT, 1972). Desta forma pode-se determinar as distâncias entre planos adjacentes com base nas relações dadas pela formulação de Bragg, eq. 24 (BLAKEMORE, 1985).

$$2d \operatorname{sen} \theta = \lambda \tag{24}$$

que relaciona os ângulos (θ), no qual a interferência construtiva ocorre com o espaçamento (d), das camadas de átomos nas amostras para raios X de comprimentos de onda (λ). Conhecendo o ângulo de difração e sabendo o comprimento de onda da radiação do feixe de raios X, é possível determinar a distância interplanar.

2.2.2 Técnicas eletroquímicas

2.2.2.1 Potencial em circuito aberto (E_{ca})

Esta técnica se caracteriza pela monitoração do potencial em circuito-aberto (E_{ca}), isto é, sem qualquer perturbação externa de potencial ou corrente, em função do tempo (t), até que seja observado um potencial de estabilização através deste processo espontâneo. O potencial do eletrodo de trabalho é medido contra um eletrodo de referência através de um sistema de alta impedância, de modo que o sistema de leitura não interfira no potencial medido. O potencial em circuito aberto do metal ou liga metálica/eletrólito é usado para comparar que grupos de materiais são pouco resistentes, moderadamente resistentes ou muito resistentes à corrosão naquele meio (HOAR, 1966). A curva E_{ca} *vs.* tempo para uma liga metálica indica, comprovada por outras técnicas: (a) ruptura de filme e corrosão generalizada, logo que a liga é exposta em meio agressivo; (b) após um período inicial de espessamento do filme, passa por uma ruptura do filme e corrosão por pite; (c) depois do filme formado, torna-se um tanto espesso e permanece intacto, indicando que as ligas que se comportam dessa forma constituem materiais com boa resistência à corrosão e muito estáveis quando usadas em meios agressivos. Outras aplicações dessa técnica no estudo da corrosão são citadas por Wolynec (2003).

2.2.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas (CP)

Por meio deste ensaio as curvas podem representar situações distintas de corrosão (BABOIAN, 1978). *Ligas passiváveis*, onde o produto de corrosão formada na superfície metálica do eletrodo de trabalho, fica totalmente aderida a mesma (passa a fazer parte deste eletrodo), esse material interpõe-se entre a superfície metálica e o meio, assim a velocidade de corrosão é pequena na região de passivação. *Ligas "pseudo-passiváveis"*, onde parte do produto da corrosão torna-se semi-aderente à superfície metálica do eletrodo de trabalho e parte desse produto passa para o meio, assim a velocidade de corrosão é maior que no caso de ligas passiváveis. *Ligas não-passiváveis*, o produto de corrosão não é aderente e nem semi-aderente à superfície

metálica do eletrodo de trabalho, passando totalmente para o meio, como conseqüência a velocidade de corrosão é maior que no caso das ligas "pseudo-passiváveis". Uma mesma liga metálica, pode ser passivável em um determinado meio agressivo e não passivável ou pseudo-passivável em outro. Portanto, a passividade de uma determinada liga está diretamente ligada à reação que ocorre na sua superfície com o meio.

2.2.2.3 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica constitui-se em um dos métodos mais adequados para a obtenção de informações sobre a reversibilidade de um sistema, seus potenciais formais, ocorrência ou não de reações acopladas aos processos de transferência de elétrons, bem como sobre a carga elétrica envolvida no processo de oxidação-redução e a reprodutibilidade da superfície. Esta técnica é caracterizada pela mudança do potencial do eletrodo de trabalho medido contra um eletrodo de referência, obtendo-se como resposta a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar. Inicialmente, parte-se de um potencial (E_i), varrendo-se o mesmo até um potencial pré-determinado ($E_{\lambda,a}$) mais positivo que E_i e, então, o sentido da varredura é invertido, retornando ao potencial inicial ou até um potencial de inversão catódico ($E_{\lambda,c}$). Essa técnica permite que se realize varreduras consecutivas, registrando vários ciclos. (MABBOTT, 1983; KISSINGER, 1983) Quando se deseja obter informações sobre o processo de redução inicia-se a varredura no sentido de potenciais negativos. Na voltametria, o potencial inicial localiza-se próximo ao de circuito aberto, onde geralmente não se observa processos faradaicos, até atingir um potencial onde ocorre oxidação ou redução da espécie eletroativa em estudo. As correntes resultantes dos processos de eletrodo, isto é, de modificações da superfície e de reações presentes na interface, são registradas nos voltamogramas e analisadas através de modelos cinéticos. A resposta do sistema eletroquímico à perturbação depende da velocidade de varredura e da amplitude do intervalo de potenciais estudado. Por esta razão, a voltametria é uma técnica bastante versátil no estudo de mecanismos de reações e de outras complicações, como no caso da adsorção. Os parâmetros como corrente de pico

anódico, $I_{p,a,}$ e catódico $I_{p,c}$ e os valores de potenciais correspondentes aos máximos de corrente, $E_{p,a}$ e $E_{p,c}$, obtidos a partir dos perfis voltamétricos são importantes na caracterização do sistema.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODEPÓSITOS

3.1.1 Análise química do substrato e dos revestimentos

A caracterização do substrato de aço, chapa preta SAE 1010, de 0,75 mm de espessura foi realizada seguindo a norma ASTM 370. Sua composição química encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Análise química do substrato, expressa em porcentagem em massa.

Material	% C	% Mn	% P	% S
Aço SAE 1010	0,08	0,35	0,015	0,006

Os eletrodepósitos de Zn e das ligas Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co analisados através de um microprocessador digital, instrumento muito utilizado em laboratórios e campo, apresentou em todos revestimentos uma espessura média de 10 μm e a camada de cromatização cerca de 300 nm. A análise química dos principais elementos desses revestimentos de ligas de zinco, realizada através de espectroscopia de absorção atômica é apresentada na Tabela 3. Os resultados referem-se apenas aos eletrodepósitos de ligas de zinco sem tratamento de cromatização. Os valores obtidos estão de acordo com a composição nominal dos eletrodepósitos fornecida pelas normas da Cookson Electronics Brasil Ltda: Zn-(12-15%)Ni, Zn-(<1%)Co e Zn-(<3%)Fe-(<1%)Co. Os revestimentos de ligas binárias selecionadas para este estudo são ligas que já são aplicadas comercialmente pela empresa, enquanto a liga ZnFeCo trata-se de um material novo, que apresenta boa perspectiva de utilização.

Tabela 3. Análise química dos revestimentos, expressa em porcentagem em massa.

Eletrodepósito	% Ni	% Fe	% Co
Zn-Ni	12,3	-	-
Zn-Co	-	-	0,60
Zn-Fe-Co	-	2,32	0,58

3.1.2 Medidas de microdureza Vickers

A média dos valores de microdureza Vickers obtida de cinco amostras para os diferentes eletrodepósitos de Zn e ligas de zinco são apresentados na Tabela 4. A análise desses valores mostrou que as amostras sem tratamento e tratadas por cromatização apresentam comportamentos similares, ou seja, os valores de microdureza são coincidentes, o que revela que o processo de cromatização não interfere nesse parâmetro.

O valor de microdureza esperado para os revestimentos de zinco deve estar entre 100 e 140 HV (TOWSEND, 1991), portanto, como pode ser verificado pela Tabela 4, os valores obtidos encontram-se nessa faixa. De um modo geral, os eletrodepósitos de ligas de Zn apresentam valores de microdureza mais elevados que os de Zn puro, com exceção do Zn-Co, cujos resultados são coincidentes, devido ao baixo teor de Co (< 1%) presente na liga.

Quando se compara o valor de microdureza Vickers entre os eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni observa-se um aumento nesse parâmetro para a liga, o que é justificado pela presença de um teor elevado de Ni (cerca de 12-13%) no revestimento. Para a liga com teor mais elevado de Ni (cerca de 19%), preparada nas mesmas condições iniciais, porém lote diferente, verificou-se um aumento na dureza (Tabela 4), o que mostra que esta propriedade depende diretamente do teor de Ni na liga. Esses resultados concordam com o observado por outros autores (LUMPP, 2005). Para o caso do Zn-Fe-Co também é observado um aumento na microdureza, o que sugere um teor de elemento de liga, principalmente de ferro, suficiente para alterar a propriedade

do revestimento. Este comportamento também está de acordo com o esperado, pois os eletrodepósitos de ligas formados com elementos do grupo VIIIB devem apresentar maior resistência mecânica, o que foi constatado pelo aumento da dureza.

Tabela 4. Valores de microdureza Vickers dos eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co sobre aço.

Amostra	Microdureza Vickers (HV)	Desvio médio
Aço decapado	113	±10
Zn ST	107	±7
Zn TC	105	±7
Zn-Ni ST	147 , (237*)	±13, (±14*)
Zn-Ni TC	142 , (239*)	± 7, (± 7*)
Zn-Co ST	115	±7
Zn-Co TC	107	±3
Zn-Fe-Co ST	139	±6
Zn-Fe-Co TC	137	±7

ST – sem tratamento; TC – tratado por cromatização

*(*) - valores para a liga Zn-19%Ni*

3.1.3 Medida de rugosidade

Os valores do parâmetro de rugosidade média (R_a) para o aço SAE 1010 e para os eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co sem tratamento e tratados por cromatização, realizados em dez amostras de cada material são mostrados na Tabela 5. A análise dos resultados desta tabela mostra que, de um modo geral, há um aumento de rugosidade dos revestimentos comparados ao substrato de aço, enquanto o tratamento por conversão química de cromato tem pouca influência nesse parâmetro.

No processo de cromatização, a camada passiva se forma através da dissolução do zinco ou das fases ricas em zinco presentes no material. Especificamente nos processos de conversão química aplicados aos eletrodepósitos em estudo, as camadas formadas na superfície desses materiais são muito finas, quase transparentes. Isto

indica que os valores de rugosidade obtidos resultam das imperfeições do próprio eletrodepósito, após a aplicação do processo de conversão química.

O eletrodepósito de Zn-Ni apresenta um comportamento diferente das demais ligas. Nota-se valores de rugosidade maior, tanto para a liga tratada por cromatização, como para a sem tratamento, o que deve estar associada ao aspecto nodular do revestimento.

Tabela 5. Parâmetros de medição de rugosidade dos eletrodepósitos sobre aço.

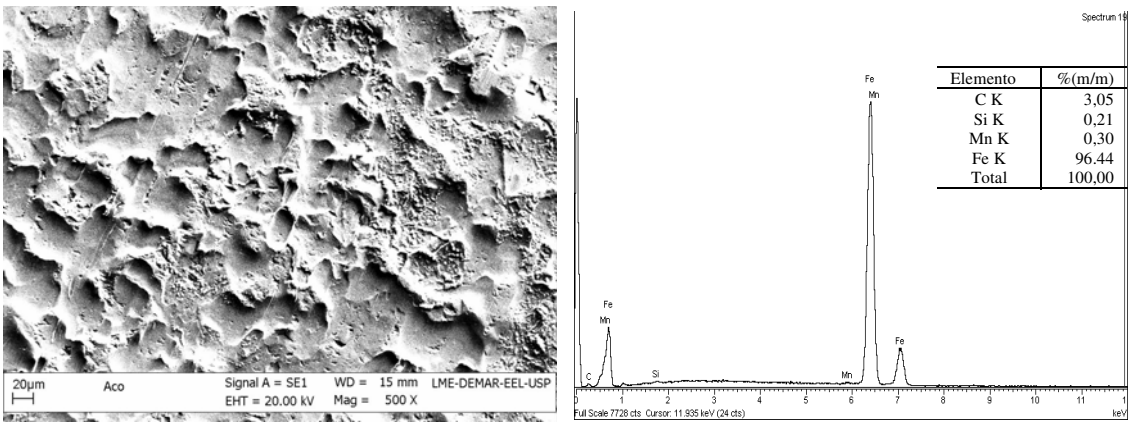
Amostra	R_a (μm)	Desvio médio
Aço decapado	1,6	±0,1
Zn ST	2,1	±0,1
Zn TC	2,2	±0,1
Zn-Ni ST	2,5	±0,2
Zn-Ni TC	2,4	±0,2
Zn-Co ST	1,9	±0,1
Zn-Co TC	2,1	±0,2
Zn-Fe-Co ST	2,0	±0,2
Zn-Fe-Co TC	2,2	±0,2

3.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E IDENTIFICAÇÃO DAS FASES

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A análise através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) foi realizada com o intuito de caracterizar a morfologia dos eletrodepósitos de Zn e a incorporação dos elementos de liga ao eletrodepósito de Zn. A análise por EDS, apesar de ser considerada semi-quantitativa, permitiu a identificação dos elementos de liga e a sua quantificação nos eletrodepósitos estudados.

As Figuras 4a e 4b mostram, respectivamente, a imagem obtida por MEV e o espectro do substrato de aço SAE 1010, após o desengraxe e a decapagem ácida. O tratamento aplicado tem por objetivo remover impurezas da superfície, como óleo aplicado no processo de usinagem e armazenamento da chapa de aço, e principalmente, óxidos e outros compostos presentes na superfície do material, antes da aplicação dos eletrodepósitos. A superfície do aço mostra irregularidades provenientes, principalmente, do ataque ácido, Figura 4a. O espectro de EDS realizado sobre a superfície do material, Figura 4b, mostra, além do Fe, que é o elemento majoritário, a presença de Si e Mn. O teor de Mn está de acordo com a análise química apresentada na Tabela 2, porém, a análise química do Si não foi realizada.



Elemento	%(m/m)
C K	3,05
Si K	0,21
Mn K	0,30
Fe K	96.44
Total	100,00

(a) (b)

Figura 4. Imagem (MEV) do substrato de aço SAE 1010 após decapagem ácida (a) micrografia da superfície e (b) espectro de EDS.

As Figuras 5 e 6 mostram a imagem obtida por MEV do eletrodepósito de Zn sem tratamento e a respectiva análise de EDS. De um modo geral, o revestimento apresenta boa cobertura da superfície do aço sem a exposição do substrato e a presença de irregularidades distribuídas por toda a superfície. Essas irregularidades são decorrentes, em sua maior parte, do próprio substrato de aço após a decapagem ácida. O espectro de EDS, no entanto, revela além do zinco, a presença de ferro. Como o revestimento apresenta uma espessura fina, cerca de 10 µm (determinada com auxílio

de um microprocessador digital, que é um equipamento muito utilizado em laboratório e em campo, projetado de acordo com os padrões estabelecidos pelas normas ISO) e possui irregularidades, dependendo da energia do feixe de elétrons empregado nessa análise, os elementos das camadas mais internas também são detectados, como é o caso do Fe, principal constituinte do substrato de aço. Nota-se que as pequenas falhas observadas anteriormente sobre o eletrodepósito de Zn (Figura 5) são corrigidas no tratamento de cromatização, Figura 7. Observa-se uma nítida mudança no aspecto da superfície após a conversão química de cromato. Na análise de EDS, Figura 8, além do Zn e do Fe também se observa pequenas quantidades de Cr, proveniente da camada formada no processo de cromatização, apesar dessa camada ser muito fina.

As imagens dos eletrodepósitos de Zn-Ni sem tratamento, Figura 9, e da liga cromatizada, Figura 11, resultaram em aspectos superficiais bem distintos. O eletrodepósito de Zn-Ni sem tratamento revela uma morfologia bastante irregular e sem exposição do substrato. Tem-se como principal efeito do processo de cromatização a formação de uma camada que torna as superfícies mais uniformes e compactas, resultantes do processo de conversão química, no qual uma fina camada passiva se forma a partir da dissolução do Zn. Pode-se observar também a presença de fissuras por toda a extensão do revestimento, principalmente para a liga tratada por cromatização. Como citado anteriormente, os revestimentos de Zn-Ni mostraram valores de dureza mais elevados do que o revestimento de Zn puro e demais ligas, o que resulta na presença de fissuras, podendo ser atribuída a tensões internas no revestimento, causada pelo elevado teor de níquel na liga.

As análises realizadas através de EDS, para a liga Zn-Ni sem tratamento (Figura 10), apresentaram composições para a liga entre 11,4 a 11,7% de Ni. Na liga de Zn-Ni cromatizada, a análise de EDS (Figura 12), mostrou uma proporção em massa de 12,6% Ni e 87,4% Zn.

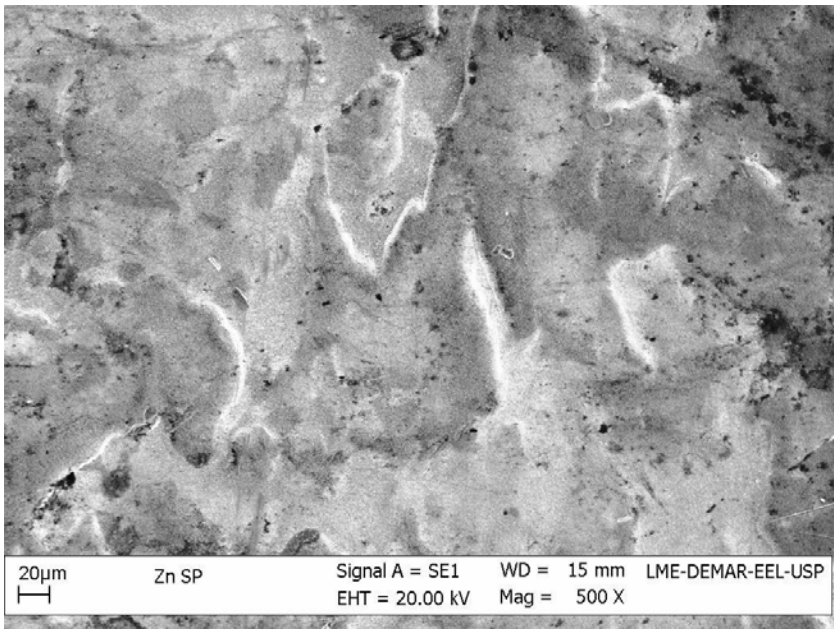
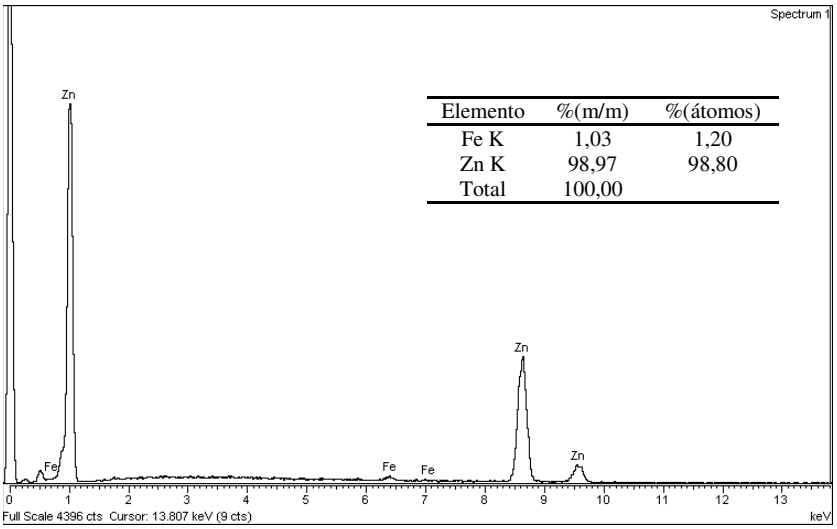


Figura 5. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do eletrodepósito de Zn sem tratamento.



Elemento	%(m/m)	%(átomos)
Fe K	1,03	1,20
Zn K	98,97	98,80
Total	100,00	

Figura 6. Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn sem tratamento.

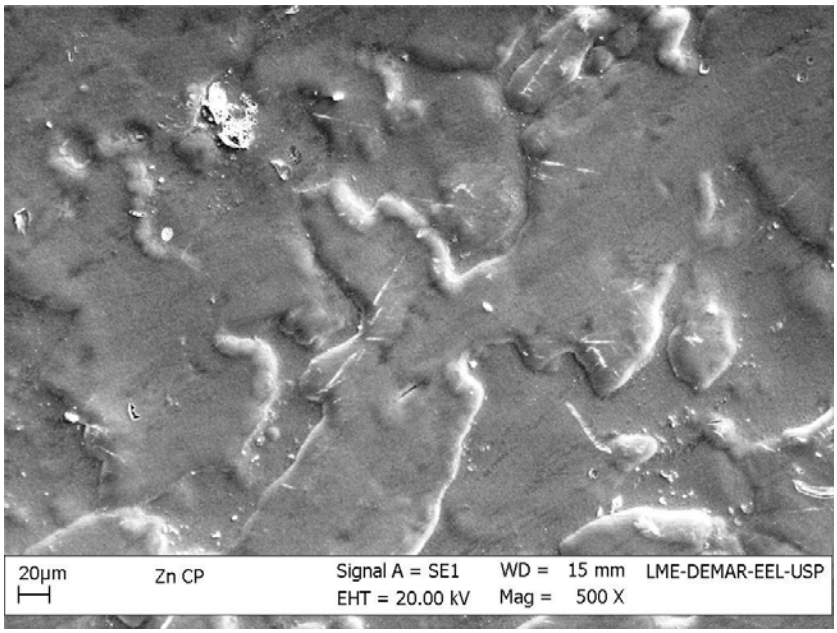
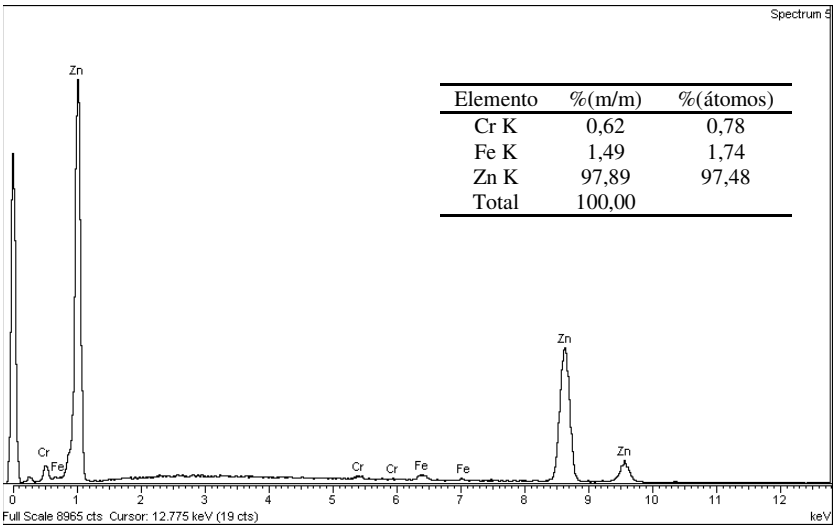


Figura 7. Imagem (MEV) do eletrodepósito de Zn tratado por cromatização.



Elemento	%(m/m)	%(átomos)
Cr K	0,62	0,78
Fe K	1,49	1,74
Zn K	97,89	97,48
Total	100,00	

Figura 8. Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn tratado por cromatização.

Durante a realização deste trabalho foram preparados três lotes dos diferentes revestimentos em diferentes períodos utilizando os mesmos processos e condições experimentais iniciais. Após cerca de 12 meses esses materiais, mesmo sendo conservados em dessecador, apresentavam indícios de oxidação sendo, portanto, descartados. Apesar de se tomar os devidos cuidados na preparação dos novos revestimentos, o eletrodepósito de Zn-Ni preparado no terceiro lote apresentou comportamento diferente. Tratando-se de um processo industrial, não se tem um controle rígido da composição do banho, pois na maioria dos casos a reposição dos íons no eletrólito é feita periodicamente através da adição de sais ao banho.

Quando o teor de níquel está muito acima de 15%, o eletrodepósito revela a presença de alguns nódulos dispersos, como pode ser verificada através da imagem da Figura 13a, que corresponde ao eletrodepósito de Zn-Ni obtido no terceiro lote. A análise por absorção atômica acusou uma porcentagem de Ni bastante elevada (19,4%, m/m), sendo que no início dos estudos as primeiras amostras apresentavam cerca de 13% Ni. A composição desse revestimento foi verificada através da análise de EDS , Figura 13b. Além disso, a análise por difratometria de raios X mostrou o predomínio da fase γ (Ni_5Zn_{21}).

A Figura 14 mostra a micrografia do eletrodepósito de Zn-Co sem tratamento de cromatização. Observa-se a presença de pequenos glóbulos resultantes da formação de eletrodepósito com aspecto nodular. O eletrodepósito tratado por cromatização (Figura 16), mostra a formação de uma cobertura sobre a liga com um acabamento mais uniforme, resultante do processo de conversão e formação da camada de cromato. A análise de EDS realizada sobre a liga sem tratamento (Figura 15) revela a presença de Co em concentração inferior a 1% (m/m) e também a presença de ferro do substrato de aço. O comportamento desse material é semelhante ao observado para o espectro do eletrodepósito de zinco, devido ao baixo teor de cobalto presente na liga. A análise de EDS da liga Zn-Co tratada por cromatização não revela a presença de cobalto (Figura 17), porém observa-se a presença de cromo, indicando a formação da camada de cromato no processo de conversão química.

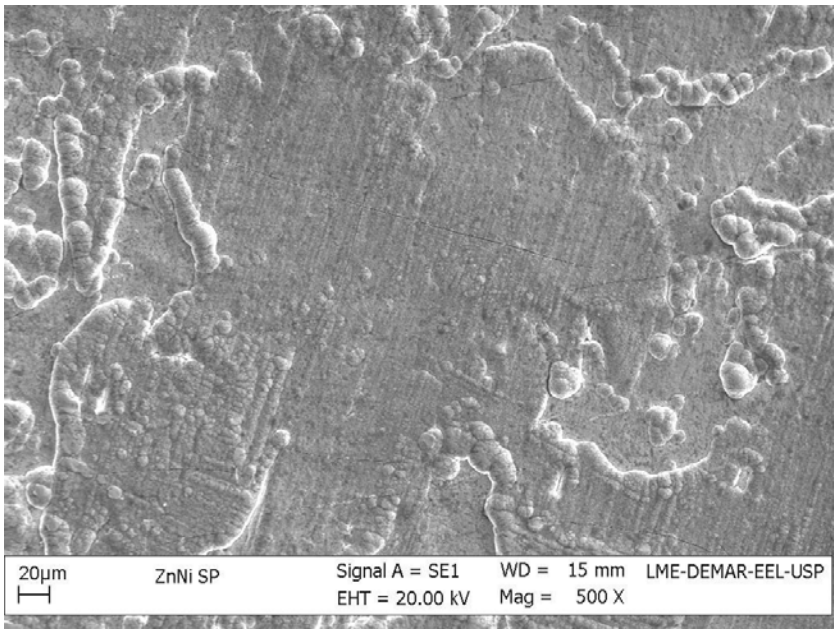
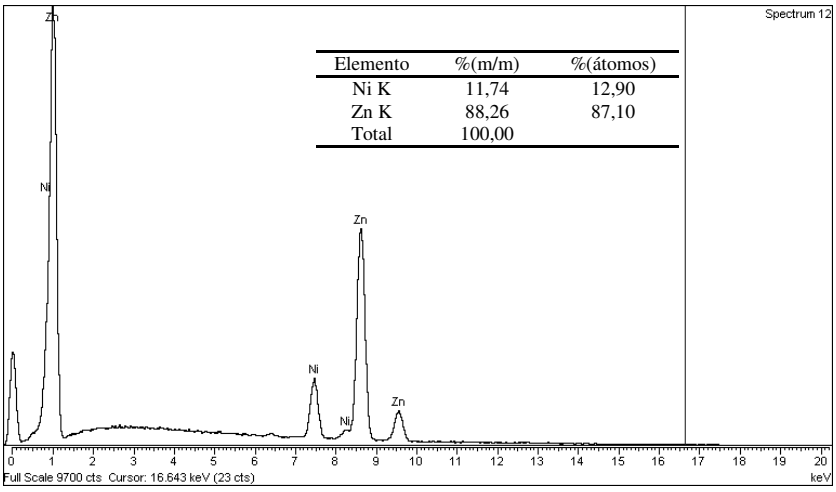


Figura 9. Imagem (MEV) do eletrodepósito de Zn-Ni sem tratamento.



Elemento	%(m/m)	%(átomos)
Ni K	11,74	12,90
Zn K	88,26	87,10
Total	100,00	

Figura 10. Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Ni sem tratamento.

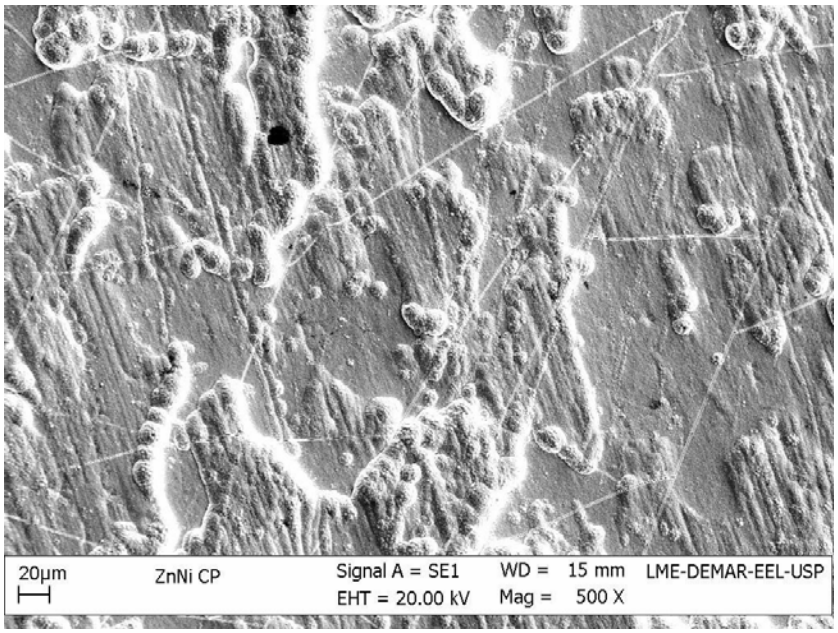
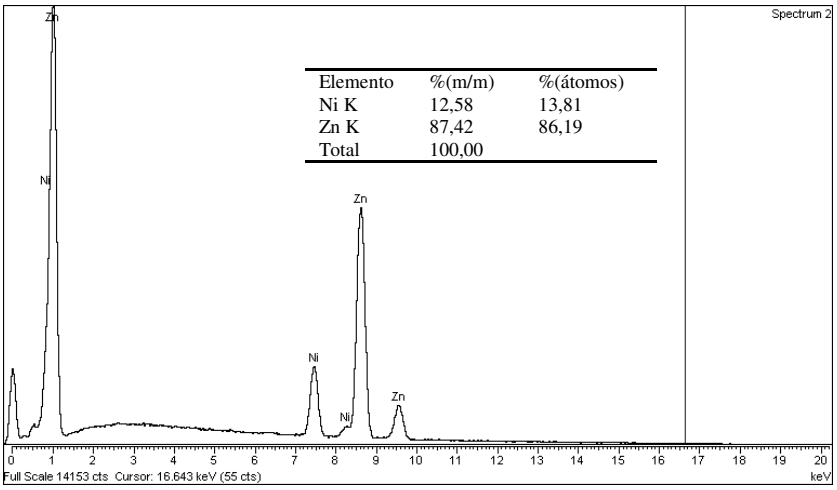
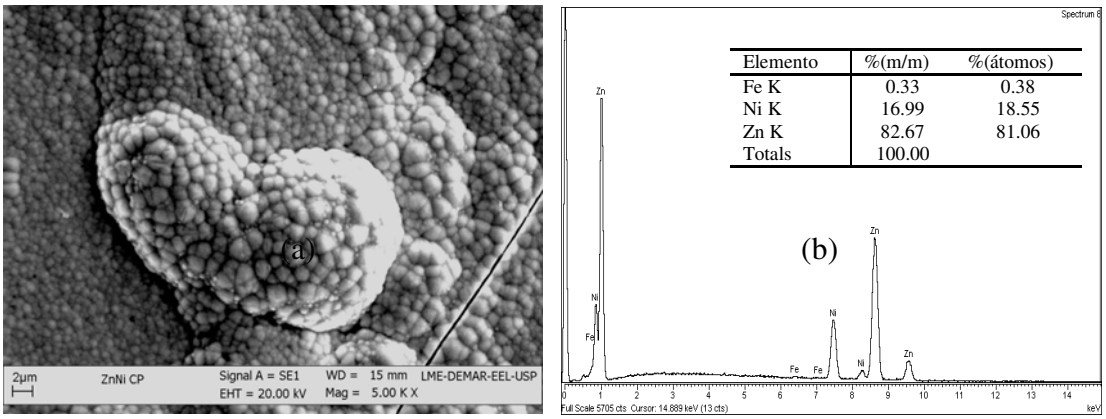


Figura 11. Imagem (MEV) do eletrodepósito de Zn-Ni tratado por cromatização.



Elemento	%(m/m)	%(átomos)
Ni K	12,58	13,81
Zn K	87,42	86,19
Total	100,00	

Figura 12. Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Ni tratado por cromatização.



Elemento	%(m/m)	%(átomos)
Fe K	0.33	0.38
Ni K	16.99	18.55
Zn K	82.67	81.06
Totals	100.00	

Figura 13. Imagem de MEV sobre o eletrodepósito de Zn-19%Ni, tratado por cromatização (a) microscopia da superfície e (b) espectro de EDS.

Pela análise de microscopia eletrônica de varredura verifica-se que o eletrodepósito da liga Zn-Fe-Co sem tratamento (Figura 18) apresenta um aspecto com poucas falhas e boa cobertura em toda a superfície do material. O tratamento de cromatização (Figura 20) mostra que o eletrodepósito é atacado uniformemente. A análise de EDS para o eletrodepósito sem tratamento (Figura 19) revelou um teor de 3,2% de Fe. Esse valor é superior ao atribuído para o Fe do substrato, como visto nas outras amostras de Zn, Zn-Ni, Zn-Co, indicando a presença de ferro no eletrodepósito da liga. Observa-se também a presença de Co, inferior a 1%. Após o tratamento de cromatização (Figura 21) a mudança da composição foi praticamente insignificante, tanto para o Fe como para o Co, além da ausência de Cr no EDS, devido a fina camada passiva que se forma.

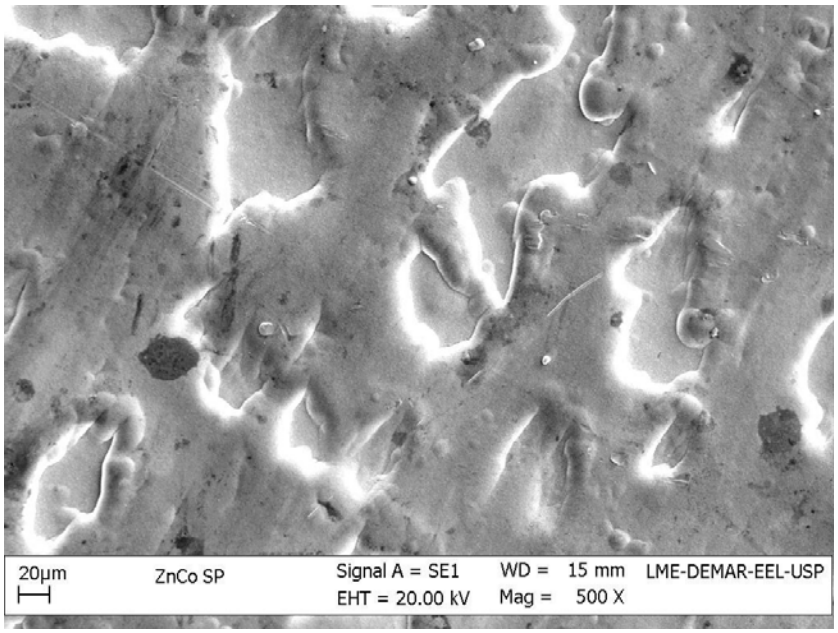
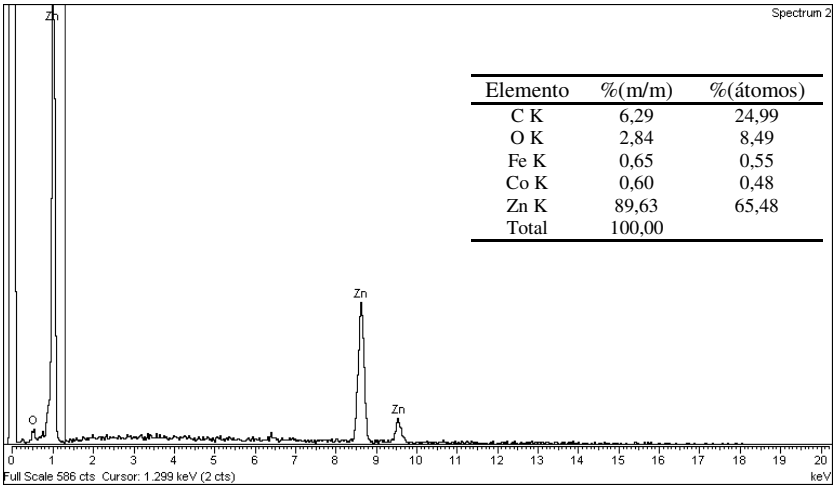


Figura 14. Imagem (MEV) sobre o eletrodepósito de Zn-Co sem tratamento.



Elemento	%(m/m)	%(átomos)
C K	6,29	24,99
O K	2,84	8,49
Fe K	0,65	0,55
Co K	0,60	0,48
Zn K	89,63	65,48
Total	100,00	

Figura 15. Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Co sem tratamento.

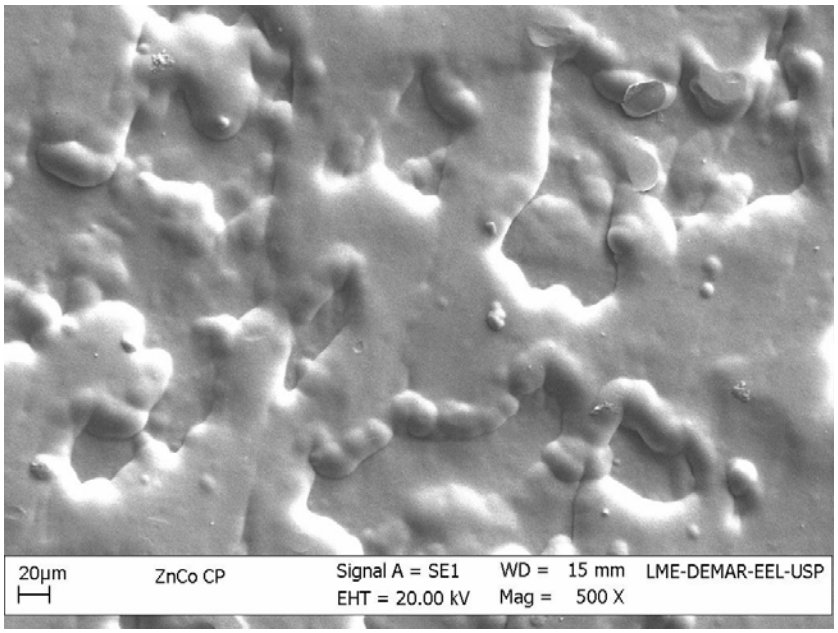
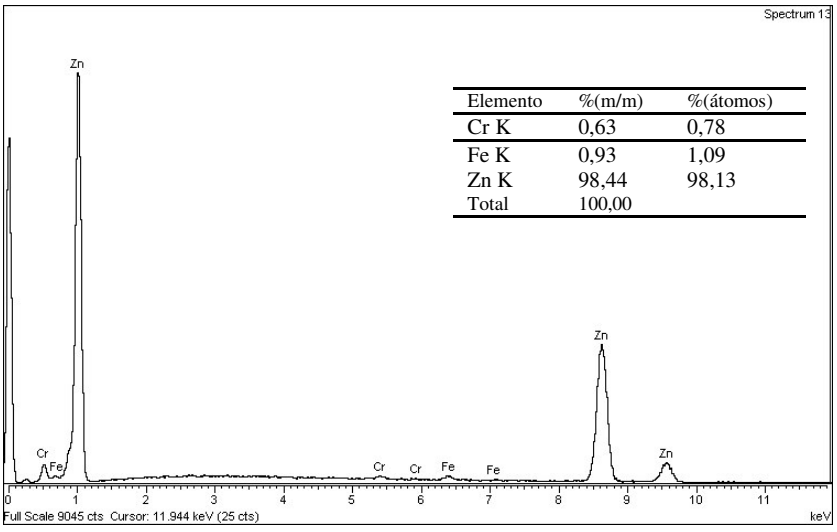


Figura 16. Imagem (MEV) do eletrodepósito de Zn-Co tratado por cromatização.



Elemento	%(m/m)	%(átomos)
Cr K	0,63	0,78
Fe K	0,93	1,09
Zn K	98,44	98,13
Total	100,00	

Figura 17. Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Co tratado por cromatização.

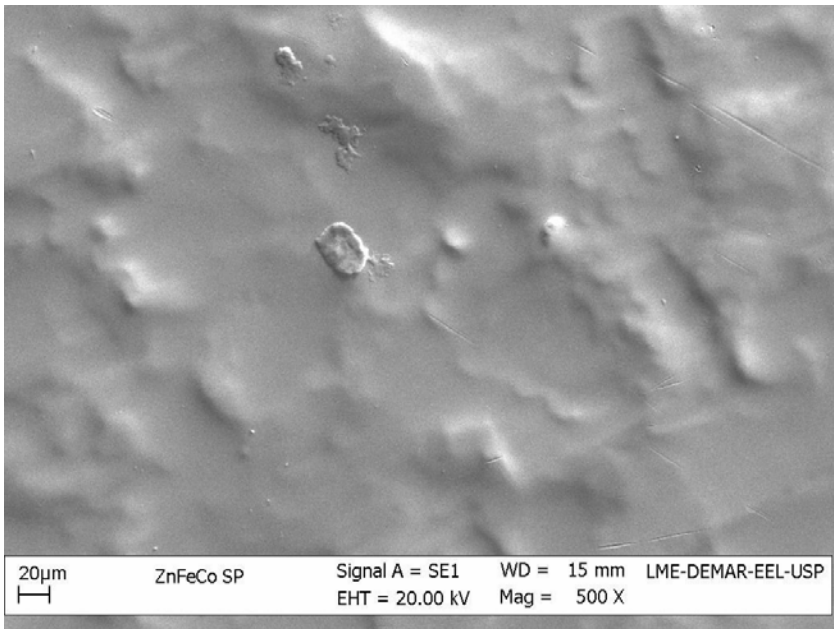
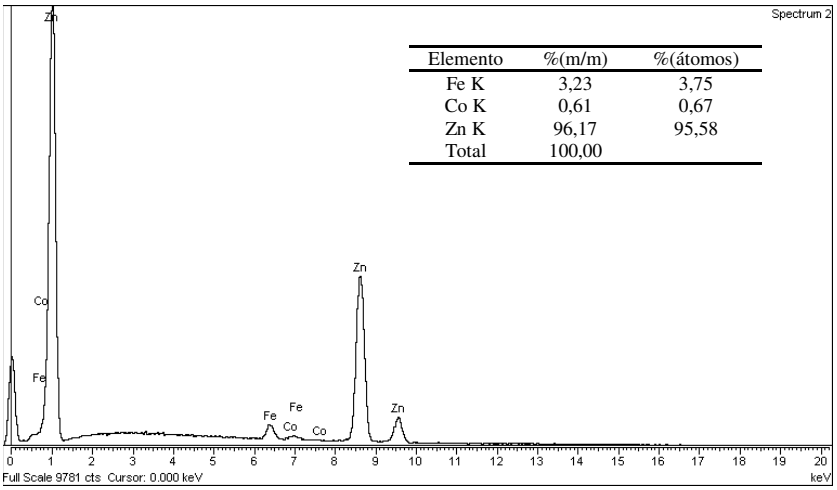


Figura 18. Imagem (MEV) sobre o eletrodepósito de Zn-Fe-Co sem tratamento.



Elemento	%(m/m)	%(átomos)
Fe K	3,23	3,75
Co K	0,61	0,67
Zn K	96,17	95,58
Total	100,00	

Figura 19. Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Fe-Co sem tratamento.

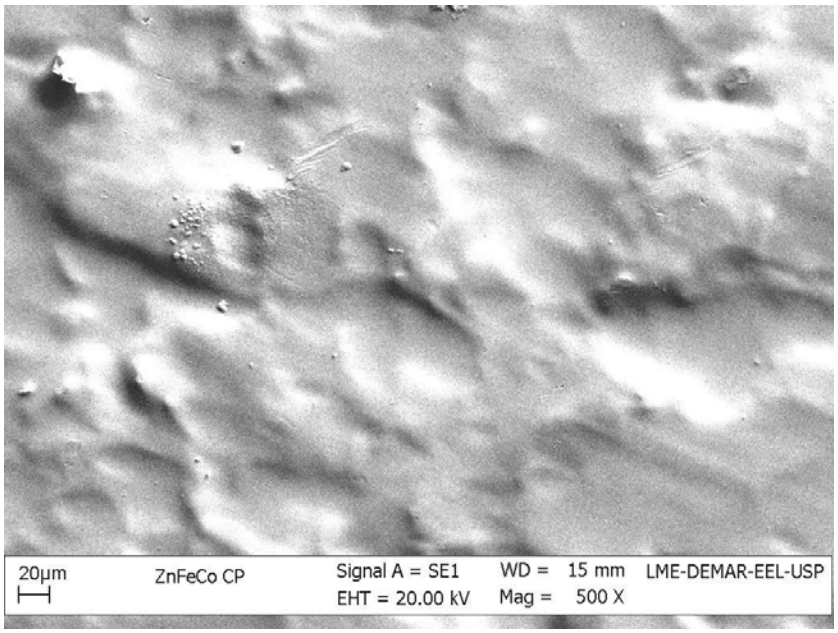
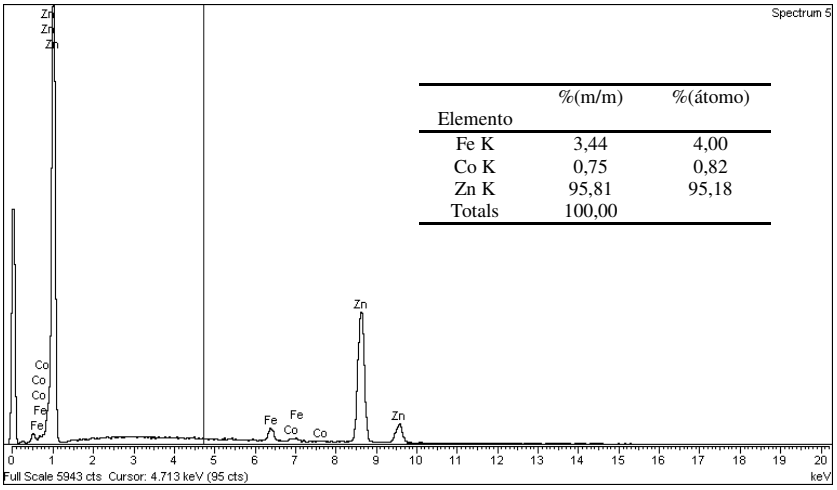


Figura 20. Imagem (MEV) do eletrodepósito de Zn-Fe-Co tratado por cromatização.



Elemento	%(m/m)	%(átomo)
Fe K	3,44	4,00
Co K	0,75	0,82
Zn K	95,81	95,18
Totals	100,00	

Figura 21. Espectro de EDS sobre o eletrodepósito de Zn-Fe-Co tratado por cromatização.

3.2.2 Difração de raios X

As amostras de eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co obtidas sobre substrato de aço SAE 1010, tratados ou não por cromatização, foram submetidas à análise por difração de raios X. Através desta técnica os materiais puderam ser caracterizados quanto ao nível de cristalinidade e a presença dos compostos ou fases que compõem o eletrodepósito, principalmente nos revestimentos que apresentavam teores de elementos de liga mais elevados. A indexação dos picos apresentados nos difratogramas de raios X foi feita com base nas microfichas dos bancos de dados JCPDS (International Center for Diffraction Data, 1994).

Inicialmente foi feita a análise do substrato de aço após a decapagem para identificar os máximos de intensidade correspondente ao ferro, pois todos os eletrodepósitos foram obtidos sobre esse substrato. No difratograma do substrato são observados três máximos principais de intensidade relacionados com o ferro (JCPDS, ficha 06-0696)*, cujos valores de 2θ são relacionados na Tabela 6. Todos os difratogramas obtidos para os depósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co apresentaram picos bem definidos, indicando a presença de estruturas com boa cristalinidade, tanto para as amostras sem tratamento como para as amostras cromatizadas.

A análise de raios-X realizada para o eletrodepósito de Zn mostra a presença de vários máximos de intensidade relacionados ao zinco (JCPDS, ficha 4-831)*, Figura 22, além daqueles relacionados ao ferro do substrato. Não é observada a presença de outras fases além do Zn e Fe no nível de detecção dessa técnica. A análise realizada com o eletrodepósito de Zn puro após a cromatização não mostra mudanças significativas no difratograma, a não ser na alteração da intensidade de alguns dos máximos relacionados ao zinco.

Para os eletrodepósitos de ligas, com exceção do Zn-Ni sem ou com tratamento por cromatização, indicou-se principalmente a existência de Zn e picos característicos de Fe, do substrato de aço ou do eletrodepósito, no caso da liga Zn-Fe-Co.

As amostras de Zn-Ni, Figura 23, apresentam em sua composição cerca de 13% (m/m) de Ni. Os estudos de difração de raios X revelaram a presença de picos de

grande intensidade relacionados a diferentes fases, identificadas como fase γ (Ni_5Zn_{21}) (JCPDS, ficha 06-653)* e fase δ (Ni_3Zn_{22}) (JCPDS, ficha 10-209)* (ZHONGDA, 1996; CHASSAING, 1992; RAMACHAR, 1960; MIRANDA, 1996; ABOU-KRISHA, 2005).

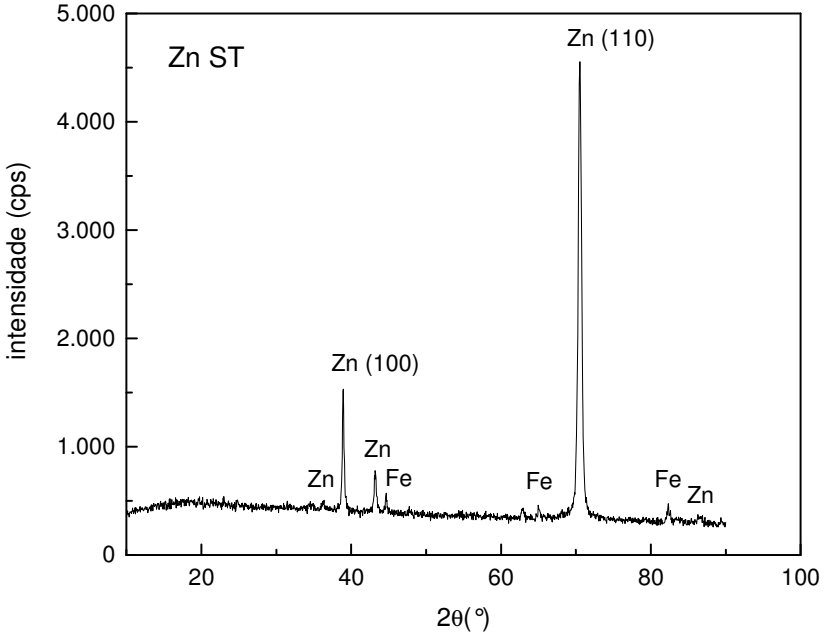
No eletrodepósito de Zn-Co, Figura 24, os máximos de intensidade observados nos difratogramas de raios X são coincidentes com os do Zn, o que não mostra a formação da fase contendo cobalto. O eletrodepósito tratado por cromatização também revelou apenas a presença de zinco.

Os resultados da análise para as amostras de eletrodepósitos de Zn-Fe-Co (Figura 25) apresentaram estruturas com boa cristalinidade, tanto para o material sem tratamento como para tratado por cromatização. Dois aspectos importantes devem ser ressaltados para o eletrodepósitos de Zn-Fe-Co: a) as posições relativas dos máximos de intensidade observados nos difratogramas do Zn e do Zn-Fe-Co não são coincidentes. Os valores de 2θ (Tabela 6) estão ligeiramente deslocados em relação aos do zinco metálico, o que pode indicar uma mudança nos parâmetros de rede, pela introdução de átomos de Fe na estrutura do Zn; b) ocorre uma mudança significativa nas intensidades relativas de alguns planos cristalográficos (Figuras 25a e b). O máximo relativo ao plano (100) na liga Zn-Fe-Co apresenta-se com maior intensidade que para o revestimento de Zn, enquanto o máximo relativo ao plano (110) tem sua intensidade diminuída em relação ao do Zn, intensidades diferentes podem indicar orientação preferencial dos grãos, Figura 26.

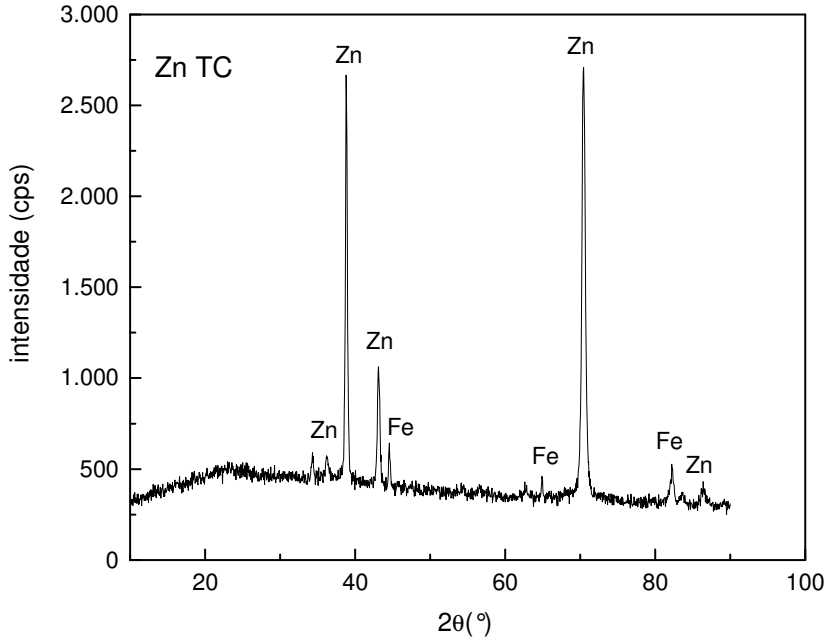
A Tabela 6 mostra os máximos de intensidade e os respectivos valores de 2θ obtidos da análise do substrato de aço decapado e dos eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co sem tratamento e tratado por cromatização.

Tabela 6. Máximos de intensidade e os respectivos valores de 2θ obtidos das análises do substrato de aço e dos eletrodepósitos antes e após o tratamento por cromatização.

Máximo de intensidade	**1º**	**2º**	**3º**	**4º**	**5º**	**6º**	**7º**	**8º**	**9º**	**10º**	**11º**	**12º**
2θ (grau) Aço	-	-	-	-	44,5	-	64,9	-	-	82,2	-	-
2θ (grau) Zn ST	34,4	36,3	38,9	43,3	44,7	63,0	65,1	70,5	-	82,4	-	86,6
2θ (grau) Zn TC	34,4	36,3	38,7	43,1	44,5	62,7	64,9	70,5	-	82,4	83,8	86,4
2θ (grau) Zn-Ni ST	-	-	39,3	43,3	44,9	62,5	65,3	70,9	78,5	82,5	84,0	86,9
2θ (grau) Zn-Ni TC	-	-	38,9	42,9	-	62,3	-	70,9	78,5	82,2	-	86,6
2θ (grau) Zn-Co ST	-	-	38,9	43,3	44,9	-	65,1	70,3	-	82,4	-	86,2
2θ (grau) Zn-Co TC	-	-	38,6	42,9	44,5	-	64,9	70,2	-	82,2	-	86,2
2 θ (grau) Zn-Fe-Co ST	34,2	-	38,2	42,8	44,3	-	64,8	69,5	-	82,4	-	85,7
2 θ (grau) Zn-Fe-Co TC	34,5	-	38,2	42,9	44,3	-	64,8	69,6	-	82,4	-	85,9

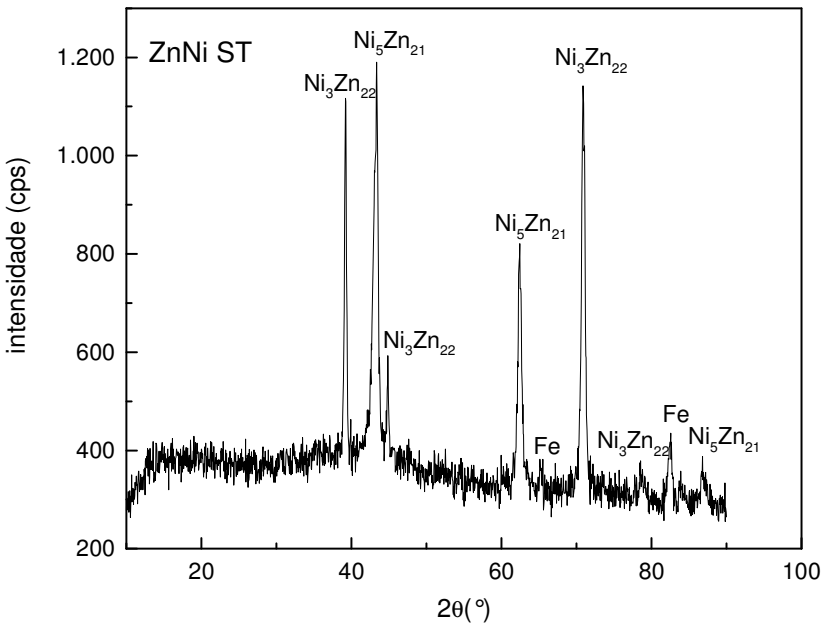


(a)

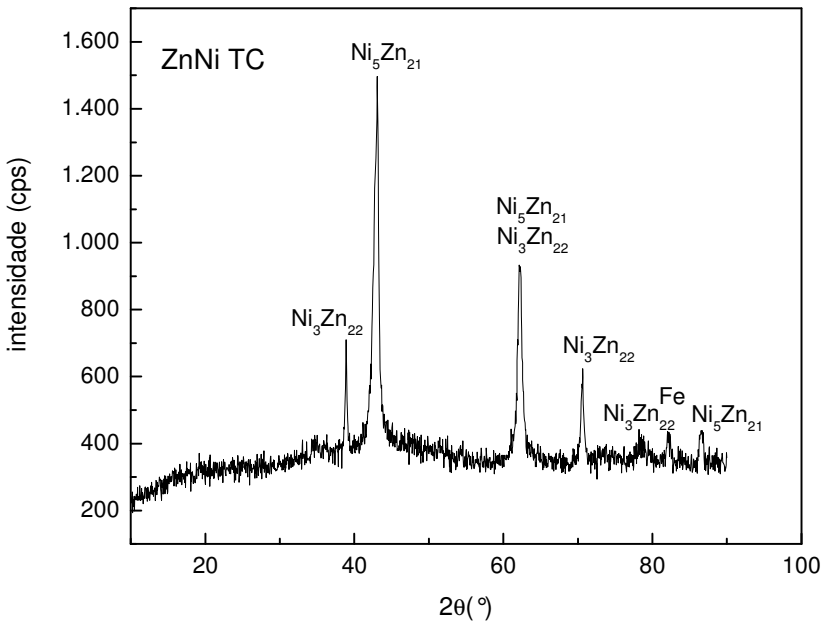


(b)

Figura 22. Difratogramas de raios-X sobre o eletrodepósito de Zn puro a) ST e b) TC.

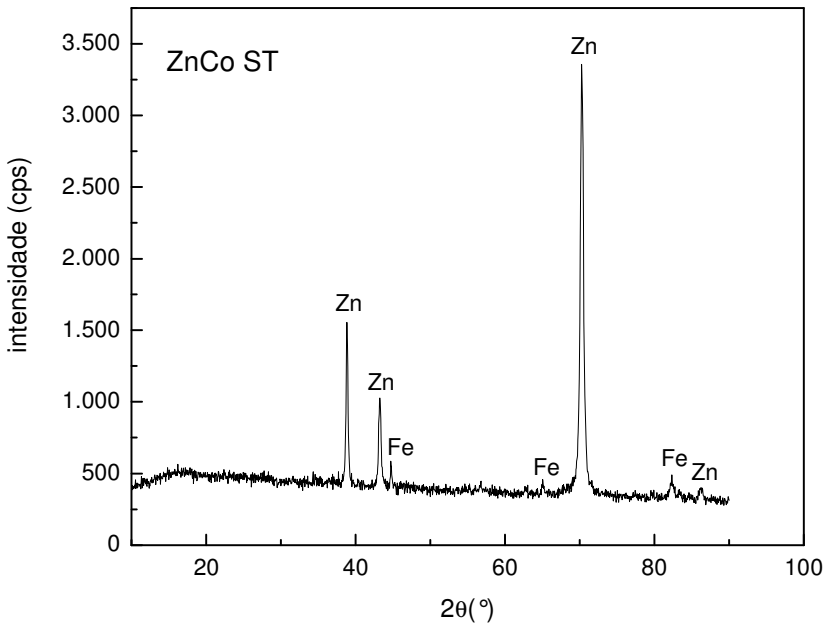


(a)

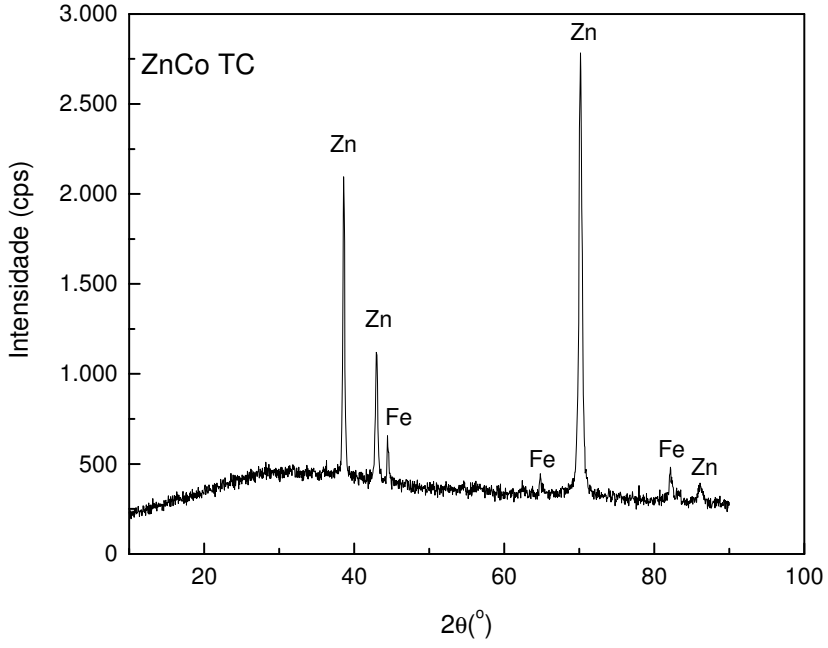


(b)

Figura 23. Difratogramas de raios X sobre o eletrodepósito de Zn-Ni a) ST e b) TC.

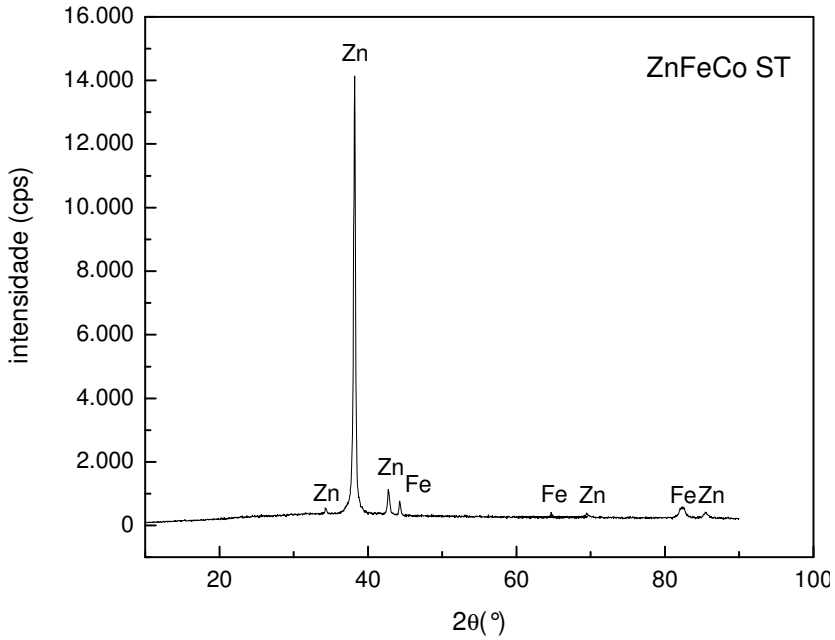


(a)

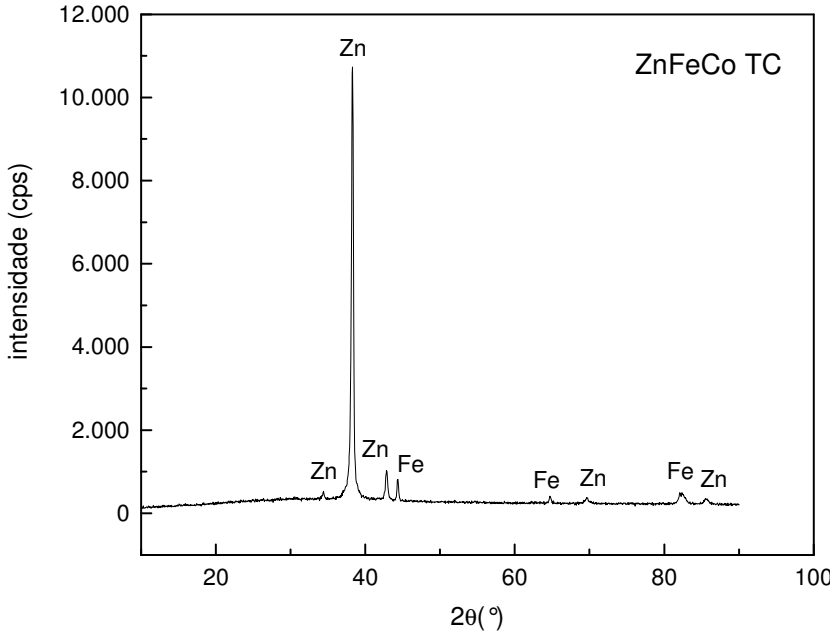


(b)

Figura 24. Difratogramas de raios X sobre o eletrodepósito de Zn-Co a) ST e b) TC.



(a)



(b)

Figura 25. Difratogramas de raios X sobre o eletrodepósito de Zn-Fe-Co a) ST e b) TC.

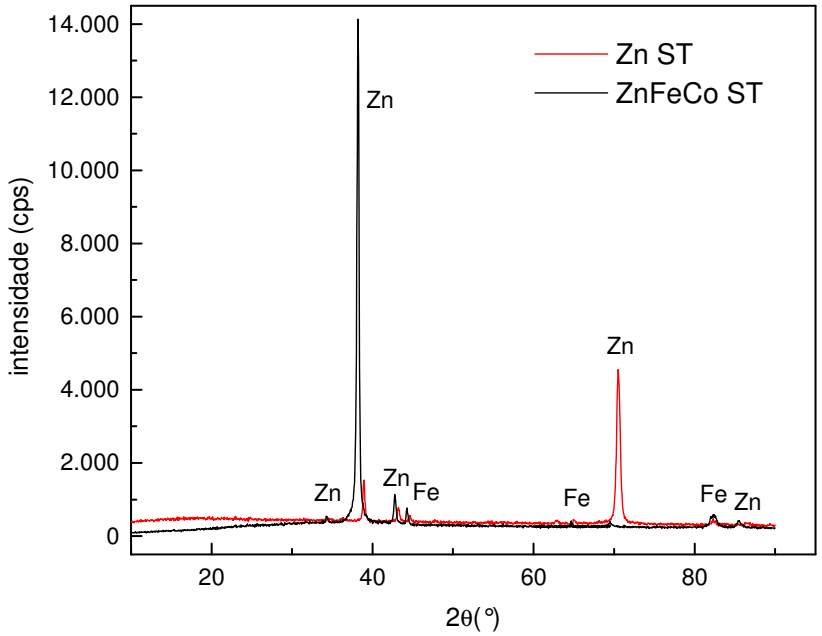


Figura 26. Sobreposição dos difratogramas de raios X dos eletrodepósitos de Zn ST e Zn-Fe-Co ST.

3.3 ENSAIOS DE CORROSÃO

3.3.1 Ensaios não-eletroquímicos

3.3.1.1 Ensaio de névoa salina

Com o propósito de determinar a natureza do ataque e identificar se a superfície foi parcialmente corroída ou houve corrosão uniforme, o ensaio de névoa salina foi empregada como um método qualitativo para avaliar e expressar a corrosão dos revestimentos. No final desses ensaios as amostras foram submetidas à análise por difração de raios X e os produtos de corrosão identificados.

Vários relatos mostram que esse teste tem sido exigido como resultado para verificar a resistência à corrosão dos materiais (HALL, 1983; VISWANATHAN, 1980). Os testes de névoa salina avaliam a performance da cobertura sob condições aceleradas de corrosão, sendo a temperatura da câmara de névoa salina ajustada para 35°C. As amostras submetidas ao ensaio, cuja composição do meio corrosivo é basicamente cloreto de sódio 5%, em condições hidrodinâmicas aceleradas durante horas de

exposição, de acordo com as especificações da norma ASTM B 117, mostrou resultados com corrosão uniforme para todos revestimentos.

Os processos de corrosão são complexos e ocorrem sob diferentes condições, por isso o ensaio de *salt spray* é importante para caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecer fundamentos básicos para o controle da corrosão. O aparecimento da corrosão branca, corrosão vermelha e falha das amostras foram observadas como uma função do tempo. 5% de corrosão vermelha na superfície da amostra é definida como base para critérios de falhas.

As amostras foram testadas sob estas condições e os resultados estão resumidos na Tabela 7. A análise visual dos pontos de corrosão branca (presença de ZnO e/ou $Zn(OH)_2$. x H_2O) e vermelha (Fe_2O_3 . x H_2O) foi feita depois de retirar os painéis da câmara em intervalos regulares, usualmente a cada 24 horas. Antes dessa observação, os painéis de testes foram lavados com água corrente e submetidos a um fluxo de ar seco.

O aço e o revestimento de Zn-Co ST sofreram ataque, apresentando corrosão vermelha localizada no tempo mínimo de 24 horas de exposição. A formação de corrosão branca foi notificada primeiramente para os eletrodepósitos de Zn e Zn-Fe-Co, com um tempo de 24 horas na câmara. Já, a amostra Zn-Ni TC somente mostrou corrosão branca com 168 horas de exposição. O eletrodepósito de Zn-Ni TC foi o que resistiu maior número de horas antes de apresentar corrosão branca e consequentemente levou mais tempo para atingir a corrosão vermelha. A análise feita através da inspeção visual das superfícies revelou ataque com corrosão branca maior que 5% da área em quase todas as amostras, a partir de 48 horas de exposição no meio salino. Em todas as amostras o tempo para o aparecimento da corrosão branca foi maior para os eletrodepósitos tratados por cromatização.

Com relação à corrosão vermelha, com exceção do eletrodepósito de Zn-Fe-Co, as amostras tratadas por cromatização mostraram ser mais resistente do que as amostras sem tratamento. O aço e a liga Zn-Co ST apresentaram corrosão vermelha com 24 horas de exposição em névoa salina e os primeiros indícios de corrosão vermelha aparentes para a liga Zn-Ni TC foi registrado após 360 horas na câmara. A Figura 27 mostra um gráfico comparativo dos valores de tempo necessário para iniciar a corrosão branca e vermelha de cada amostra em estudo.

Quanto ao comportamento observado para a liga ZnFeCo, o aparecimento da corrosão vermelha para a liga tratada por cromatização ocorreu em intervalo de tempo menor que para a liga sem tratamento, cuja tendência foi confirmada através da repetição do ensaio. Uma possível explicação para este fato seria a deterioração da superfície do revestimento após o processo de cromatização.

Tabela 7. Resultados do ensaio de *salt spray* para os eletrodepósitos sem tratamento e tratados por cromatização.

Amostra	Tempo/horas														
	24	**48**	**72**	**96**	**120**	**144**	**168**	**192**	**216**	**240**	**264**	**288**	**312**	**336**	**360**
Zn ST (1)	CB	CB	CB	CB	CB	CV	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn TC (2)	NO	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CV	-	-	-	-
ZnNi ST (3)	NO	CB	CB	CV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnNi TC (4)	NO	NO	NO	NO	NO	NO	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CV
ZnCo ST (5)	CV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnCo TC (6)	NO	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CV	-	-	-	-	-
ZnFeCo ST (7)	CB	CB	CB	CB	CB	CV	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnFeCo TC (8)	NO	CB	CB	CV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aço (9)	CV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Legenda: NO – Não houve ocorrência; CB – Corrosão branca maior que 5% da área; CV – Corrosão vermelha

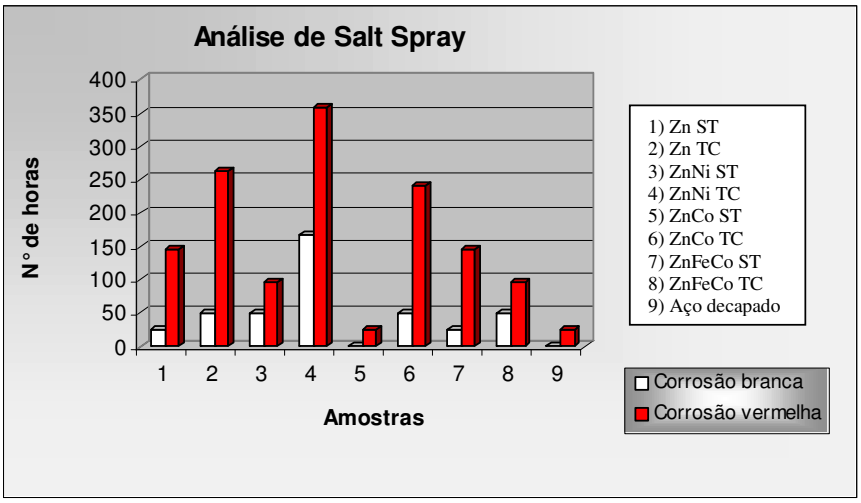


Figura 27. Tempo necessário para iniciar a corrosão branca e vermelha, em cada amostra em estudo.

3.3.1.2 Identificação dos produtos de corrosão

A identificação dos produtos de corrosão após os ensaios de *salt spray* foi realizada através de difração de raios X. Em todas as amostras, com e sem tratamento de cromatização, o principal composto identificado foi o hidroxicloreto de zinco monohidratado, $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ (Figuras 28, 29, 30 e 31). Este resultado está de acordo com as características desse composto, que possui baixa solubilidade (K_{PS} = $6{,}3x10^{-15}$), portanto permanece na forma de um precipitado na superfície da amostra corroída (BOSHKOV, 2002; FALK, 1998). Os difratogramas de raios X não mostraram a presença de óxidos ou hidróxidos de zinco ou de outros metais como Co ou Ni. Este resultado reflete as condições em que as amostras foram analisadas, as quais se apresentavam bastante deterioradas e com indícios de corrosão vermelha.

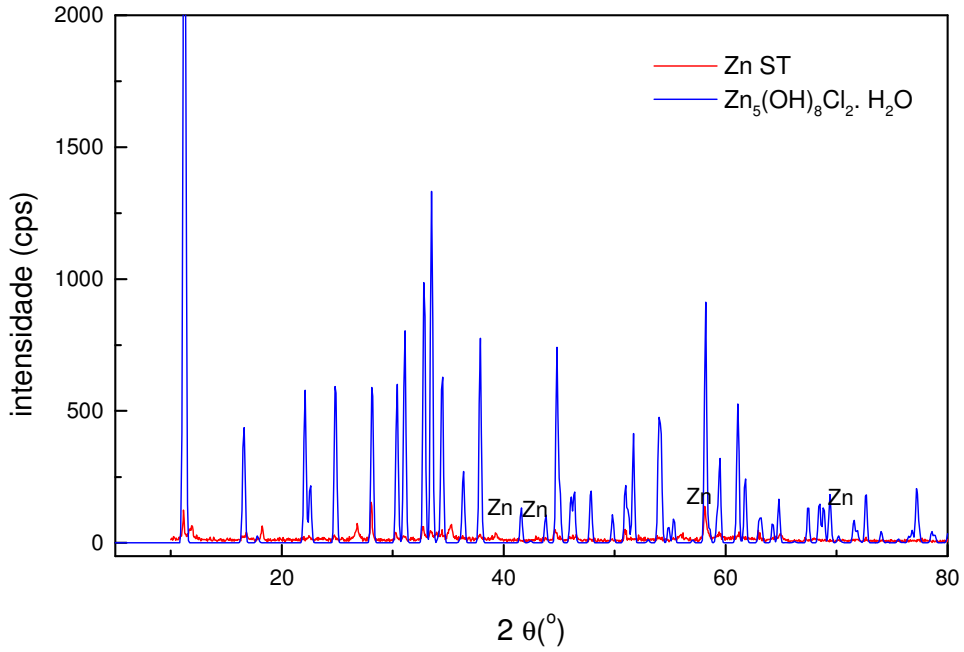


Figura 28. Difratogramas de raios X do Zn ST e do principal produto de corrosão após ensaio de salt spray.

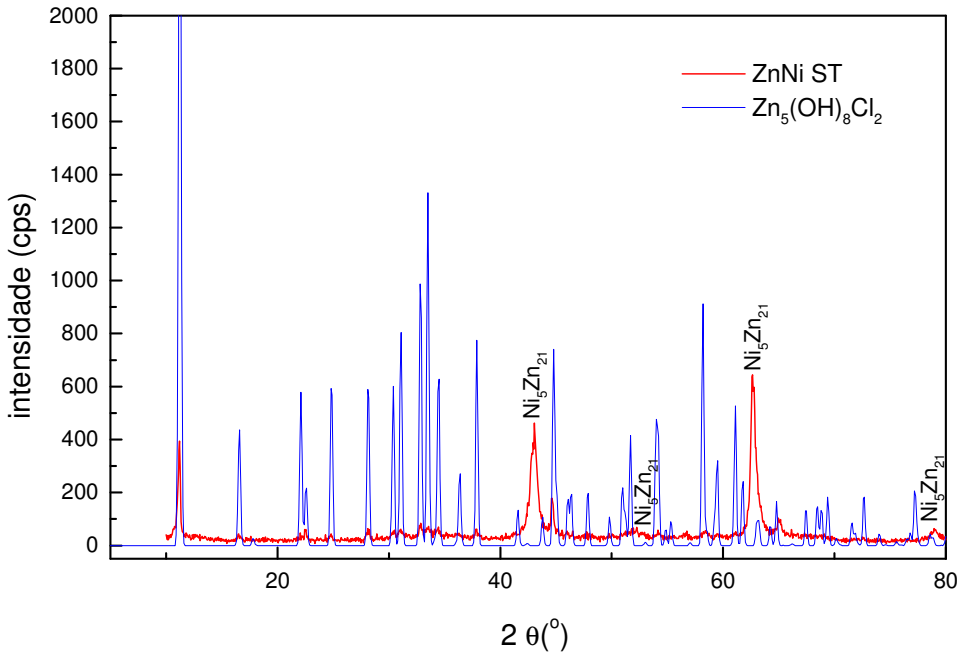


Figura 29. Difratogramas de raios X do Zn-Ni ST e do principal produto de corrosão após ensaio de salt spray.

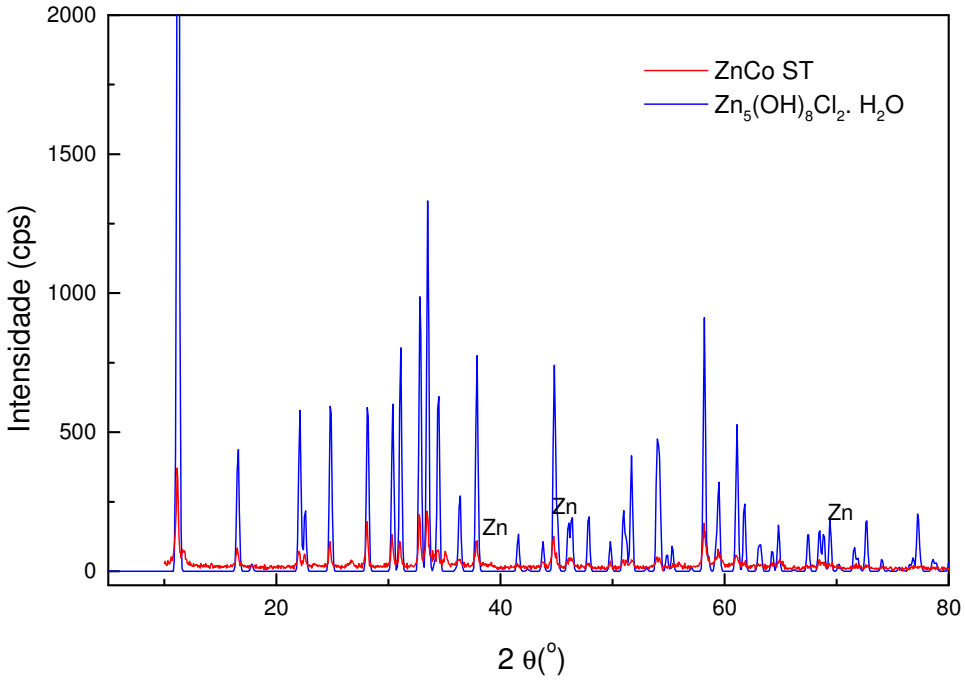


Figura 30. Difratogramas de raios X do Zn-Co ST e do principal produto de corrosão após ensaio de salt spray.

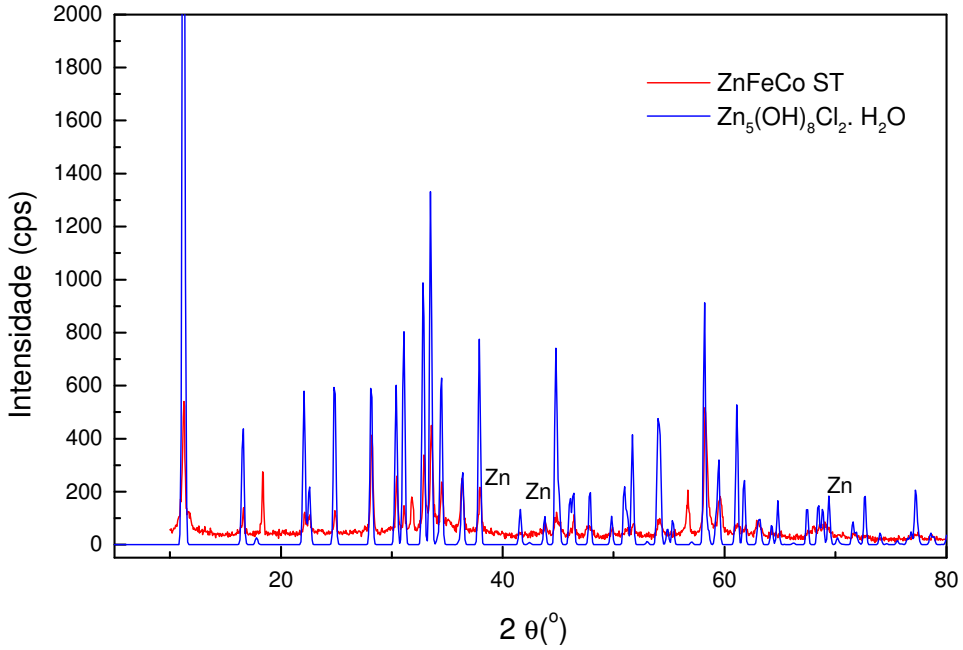


Figura 31. Difratogramas de raios X do Zn-Fe-Co ST e do principal produto de corrosão após ensaio de salt spray.

3.3.1.3 Ensaio de imersão

Os ensaios de imersão dos eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co sem tratamentos e tratados por cromatização foram realizados com intervalos de tempos de 6 e 24 horas em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2. A Figura 32, ilustra a montagem utilizada para a realização do ensaio. Após o período de exposição dos materiais, os sais solúveis são removidos com água corrente, seguido de água destilada e as amostras, no tamanho de (2 X 2) cm, com área exposta de 1,1 cm foram submetidas a um jato de ar para secagem rápida.

Os produtos de corrosão insolúveis no meio de cloreto formaram filmes aderentes sobre a superfície de cada material em estudo. Os produtos de corrosão formados foram analisados através de difratometria de raios X e os resultados comparados com as fichas do banco de dados JCPDS de cada amostra em estudo.

Nas Figuras 33, 34, 35 e 36 são mostrados respectivamente, os difratogramas de raios X obtidos dos eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co, sem tratamento de cromatização, após a imersão por 6 horas e 24 horas de imersão em NaCl 3,5% m/m, pH 8,2 e o difratograma do principal produto obtido da corrosão.

Os difratogramas obtidos para as amostras, com 6 horas de imersão, revelam a presença do produto de corrosão, $Zn_5(OH)_8Cl_2$. H_2O, além dos picos atribuídos ao próprio material do revestimento. Esse produto encontrado foi observado em todos os eletrodepósitos, independentemente do elemento presente na liga.



Figura 32. Sistema de imersão para os eletrodepósitos em estudo.

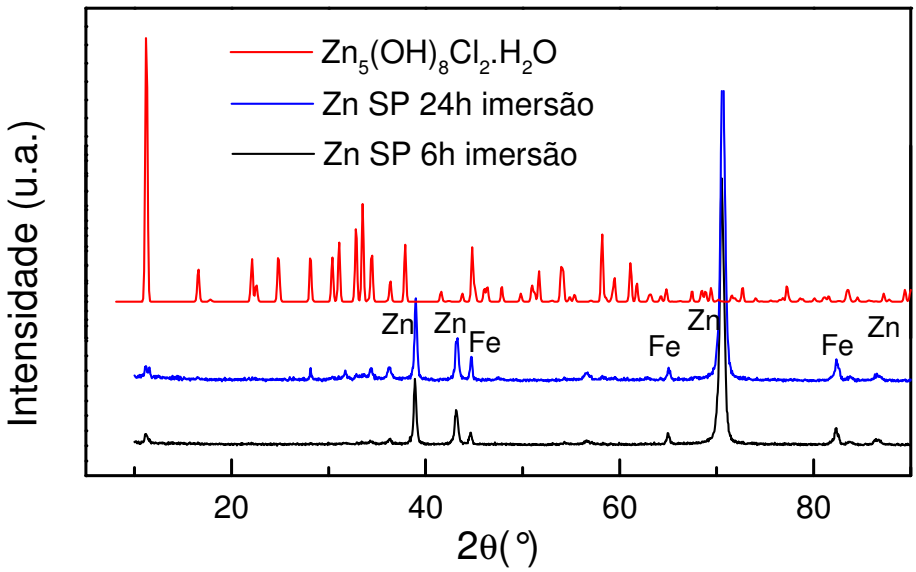


Figura 33. Difratogramas sobre o eletrodepósito de Zn ST do produto da corrosão e após 6 horas e 24 horas de imersão em NaCl 3,5% m/m, pH 8,2.

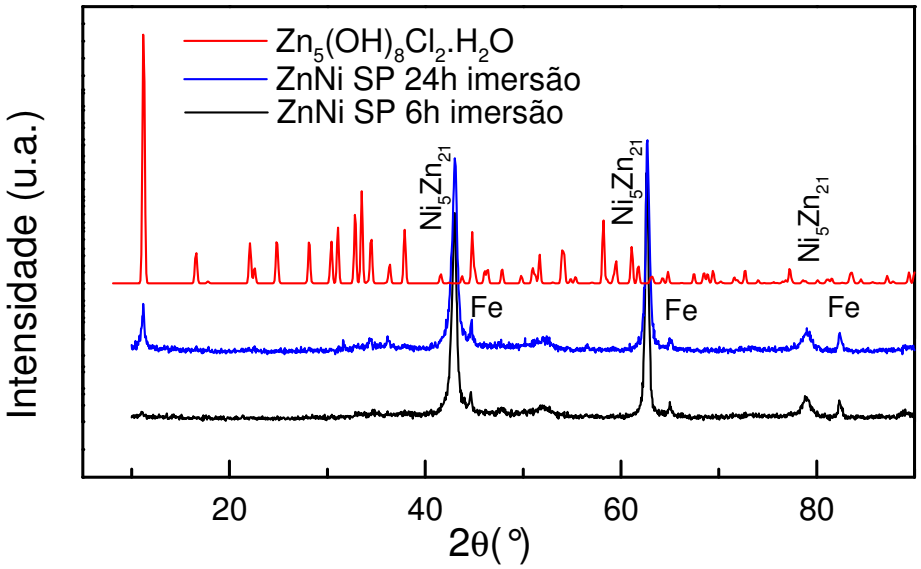


Figura 34. Difratogramas sobre o eletrodepósito de Zn-Ni ST do produto da corrosão e após 6 horas e 24 horas de imersão em NaCl 3,5% m/m, pH 8,2.

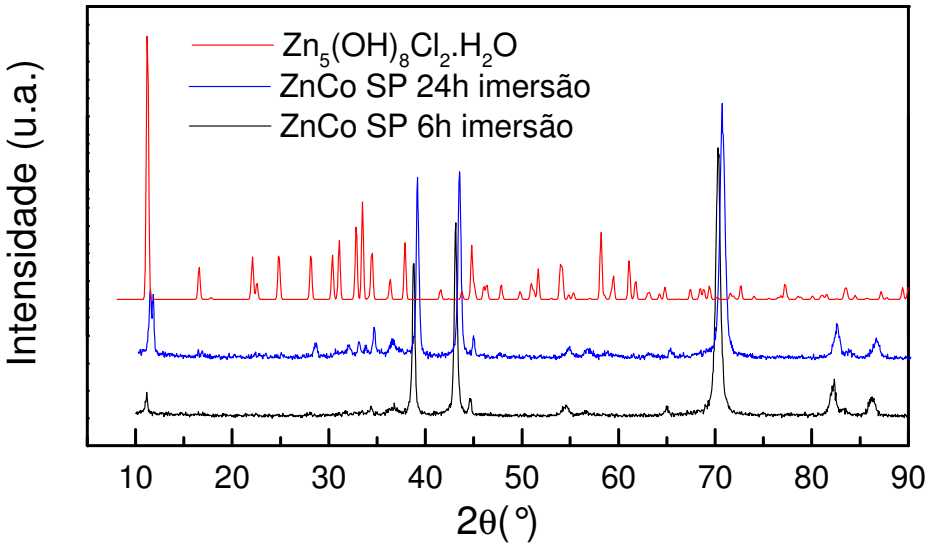


Figura 35. Difratogramas sobre o eletrodepósito de Zn-Co ST do produto da corrosão e após 6 horas e 24 horas de imersão em NaCl 3,5% m/m, pH 8,2.

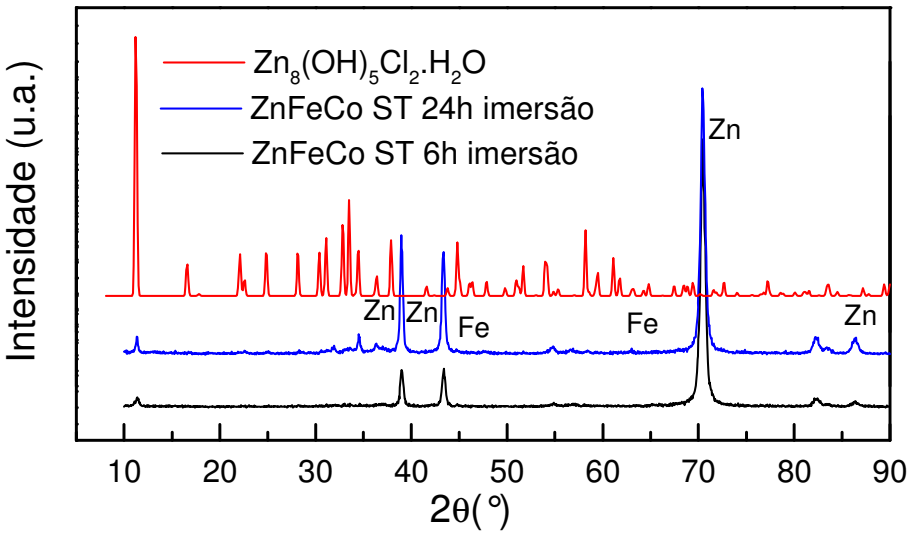


Figura 36. Difratogramas sobre o eletrodepósito de Zn-Fe-Co ST do produto da corrosão e após 6 horas e 24 horas de imersão em NaCl 3,5% m/m, pH 8,2.

3.3.2 Ensaios eletroquímicos

3.3.2.1 Medidas de potencial em circuito-aberto com o tempo (E_{ca})

Com o intuito de avaliar o comportamento eletroquímico de cada material em circuito-aberto, as medidas de potencial em circuito aberto durante dez horas (600 minutos) de imersão foram realizadas em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2, sem e com a adição de inibidores. As curvas que apresentam um aumento do potencial nos primeiros minutos de imersão podem estar associadas à diminuição da área ativa do eletrodo por crescimento de um filme na superfície da liga até atingir o equilíbrio termodinâmico das espécies que intervém no processo de corrosão. As curvas que apresentam inicialmente uma diminuição e posterior estabilização do potencial são relacionadas com a dissolução seletiva dos constituintes menos nobres do material e também dos óxidos formados na superfície, até que se atinja o estado estacionário.

Uma comparação da estabilidade dos eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co pode ser observada nas Figuras 37 e 38. De maneira geral, as curvas apresentadas, tanto para o eletrodepósito de Zn como para os eletrodepósitos de Zn-Ni,

Zn-Co e Zn-Fe-Co o tempo para atingirem o potencial de estabilização é de poucos minutos, após a imersão em solução de NaCl.

Os eletrodepósitos de Zn-Ni, sem tratamento e tratada por cromatização mostram, no instante da imersão, um potencial de cerca de -0,6 V, sendo este valor deslocado para potenciais mais nobres e, já nas primeiras horas, atingem a estabilização em aproximadamente -0,5 V (Figuras 37 e 38). Os valores de E_{ca} encontrados para a liga Zn-Ni são muito mais positivos do que os obtidos para o Zn nas mesmas condições (Tabela 8). Este comportamento revela que, na presença de cloreto, os eletrodepósitos de Zn-Ni apresentam boa proteção, o que é indicada pelo deslocamento do potencial para valores mais positivos. Nota-se que ambas as ligas sem e com tratamento de cromato têm comportamento semelhante, portanto a proteção se deve principalmente à maior estabilidade das fases δ (Ni_3Zn_{22}) e γ (Ni_5Zn_{21}) presentes na liga.

Os eletrodepósitos de Zn-Co sem tratamento também mostram, após 10 horas de imersão em solução de NaCl, valores de potencial de estabilização cerca de + 0,20 V em relação ao eletrodepósito de Zn (Figura 37). Apesar dessa liga apresentar apenas 0,6 % de Co em sua composição, o efeito sobre o potencial de corrosão é considerável. Já, quanto ao eletrodepósito de Zn-Co tratado por cromatização, o potencial praticamente coincide com o do Zn (Figura 38). Nesse caso, o que se observa é um enobrecimento sensível no potencial do Zn, que aumenta cerca de +0,20 V após a cromatização.

A curva de potencial em circuito aberto-tempo para o eletrodepósito da liga Zn-Fe-Co ST é coincidente com a do eletrodepósito de Zn em solução de NaCl (Figura 37). Portanto, essa liga parece apresentar a mesma proteção que o eletrodepósito de Zn oferece ao aço. Quando o eletrodepósito de Zn-Fe-Co é tratado por cromatização o potencial em circuito aberto é inferior ao potencial do revestimento de Zn puro (Figura 38). O tratamento de cromatização, de um modo geral, foi efetivo para todos os eletrodepósitos em estudo, como é observado pelo deslocamento de potencial para valores mais positivos, comparado ao eletrodepósito sem tratamento. O eletrodepósito de zinco é o que mostra maior deslocamento de potencial após a cromatização.

Tabela 8. Valores de potencial em circuito-aberto para os eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co com e sem tratamento, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

	E_{ca} (V)	
Eletrodepósito	Sem tratamento	Tratado por cromatização
Zn	- 1,06	- 0,84
Zn-Ni	- 0,51	- 0,45
Zn-Co	- 0,87	- 0,86
Zn-Fe-Co	- 1,04	- 0,96

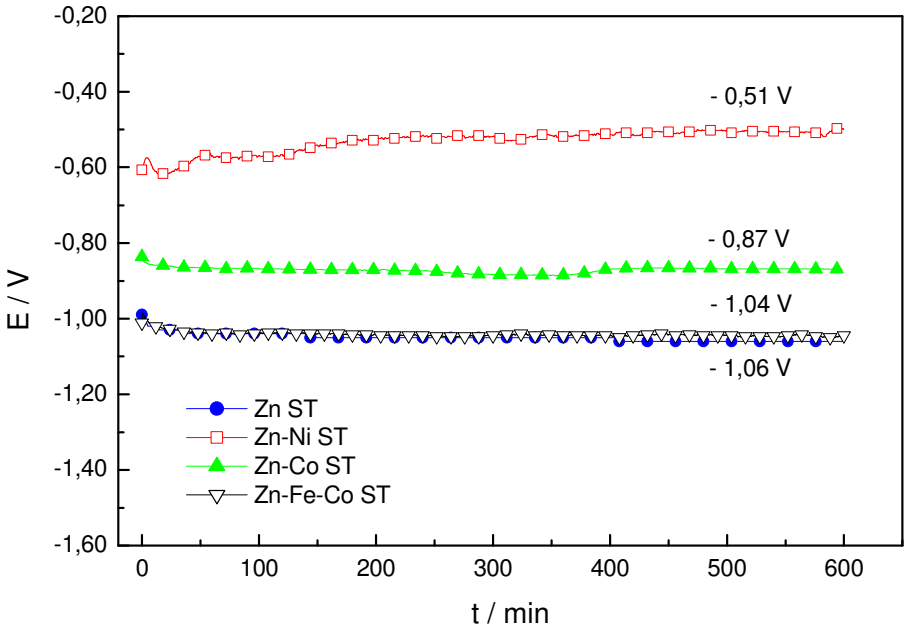


Figura 37. Curvas de potencial de circuito aberto para os diferentes eletrodepósitos, sem tratamento (ST), em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

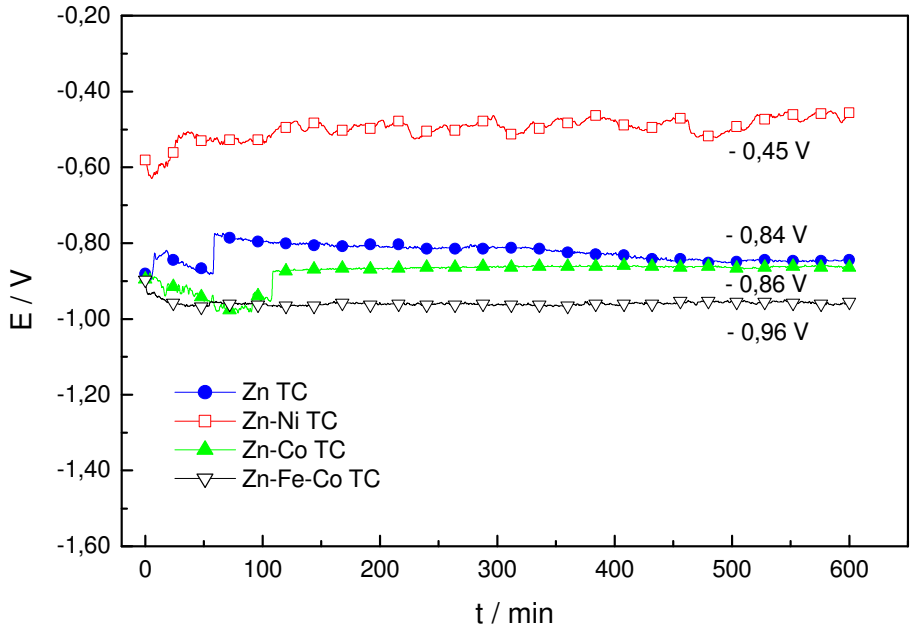


Figura 38. Curvas de potencial de circuito aberto para os diferentes eletrodepósitos, tratado por cromatização (TC), em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

Os Os ensaios eletroquímicos para verificar o efeito dos oxi-ânions do grupo VIB (Na_2CrO_4, Na_2MoO_4 ou Na_2WO_4, adicionados à solução de NaCl 3,5%, na concentração de 0,05 mol L^{-1}) sobre os eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co foi realizado apenas com os eletrodepósitos sem tratamento de conversão química por cromato.

Através das Figuras 39 e 40 podem ser vistas, respectivamente, as curvas de potencial em circuito aberto para o Zn e Zn-Ni, em solução NaCl 3,5 % em presença dos diferentes oxi-ânions estudados, na concentração 0,05 M, pH 8,2.

Para o revestimento de Zn, Figura 39, nota-se que os potenciais de corrosão do eletrodepósito de Zn são deslocados para valores mais positivos, na presença de qualquer um dos oxi-ânions adicionados em solução de NaCl 3,5%. Esse aumento no potencial de corrosão indica uma maior estabilidade do produto formado. O comportamento do zinco em presença de cromato e molibdato são característicos de inibidores anódicos, favorecendo a formação direta de óxidos metálicos, devido às

características oxidantes dos mesmos, podendo ocorrer a formação de óxidos provenientes da redução do próprio inibidor.

Em solução contendo cromato pode-se considerar a formação de ZnO e Cr_2O_3 como resultado do efeito inibidor da corrosão sobre o zinco, conforme a equação 29:

$$3\ Zn + 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H_2O \rightarrow 3\ ZnO + Cr_2O_3 + 4\ OH^- \quad (29)$$

De forma análoga, na presença de molibdato, equação 30, ocorre a formação de ZnO e MoO_2 ou MoO_3, pois de acordo com Breslin et.al. (1994), sobre alumínio, existe a incorporação de Mo(IV) e Mo(VI) no filme.

$$Zn + MoO_4^{2-} + H_2O \rightarrow ZnO + MoO_2 + 2\ OH^- \quad (30)$$

O deslocamento do potencial para valores mais positivos é resultado da estabilidade dos óxidos formados em solução levemente alcalina.

Na Figura 40 observa-se que o comportamento do Zn-Ni na presença desses oxi-ânions foi diferente do observado para o Zn puro. As curvas de potencial em circuito aberto para o eletrodepósito de Zn-Ni, em solução de NaCl 3,5% contendo cromato ou molibdato são praticamente coincidentes com a curva na ausência desses oxi-ânions. Esse comportamento indica que os inibidores têm pouco efeito sobre o eletrodepósito de Zn-Ni no meio estudado.

Nas Figuras 41 e 42 são apresentadas, respectivamente, as curvas de potencial em circuito aberto para o eletrodepósito de Zn-Co e Zn-Fe-Co em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2, e com adição dos diferentes oxi-ânions. Nota-se que na presença de cromato e molibdato ambos os eletrodepósitos têm comportamento semelhante. A adição do cromato à solução de NaCl resulta em potenciais da ordem de -0,70 V, cerca de 0,25 V mais positivo do que para esses materiais em NaCl, na ausência desses oxi-ânions. Na presença de íons molibdato, os valores de E_{ca} estão próximos dos valores obtidos para essas ligas em solução de NaCl, indicando pouca ou nenhuma influência desse oxi-ânion na proteção desses eletrodepósitos.

Na presença do ânion WO_4^{-2} o potencial de circuito aberto do Zn é deslocado para o cerca de 0,1 V acima do potencial obtido em solução de cloreto. Já para o Zn-Ni, na presença de tungstato o potencial é deslocado para valores mais negativos, em cerca de 0,2 V, o que indica uma superfície mais ativa. O mesmo comportamento também é observado para os eletrodepósitos de Zn-Co ou Zn-Fe-Co quando em solução de NaCl contendo íons WO_4^{-2}. Diferente do que se observa para o CrO_4^{-2} e MoO_4^{-2}, o WO_4^{-2} mostra-se um inibidor efetivo apenas para o Zn. Isto pode ser atribuído ao seu menor caráter oxidante, quando comparado aos demais oxi-ânions. No caso do Zn, o comportamento é diferente, pois o metal é oxidado mais facilmente pelo ânion tungstato. O efeito inibidor desse ânion pode estar relacionado à sua capacidade de adsorção na superfície do metal, competindo com os íons cloreto que formam espécies do tipo $ZnWO_4$, como proposto na literatura para o Fe ou ainda, pela formação de politungstatos (FABERA, 2002).

Era de se esperar que o comportamento do tungstato como inibidor de corrosão fosse semelhante ao cromato e molibdato, porém, a faixa de pH de estabilidade dos óxidos formados com estes metais, de acordo com o diagrama de Pourbaix (anexo A), é diferente. Os óxidos de tungstênio (WO_2, W_2O_5 e WO_3) são estáveis em soluções com valores de pH inferior a 4, enquanto os óxidos de crômio e de molibdênio têm uma região de passividade mais ampla, podendo estabilizar em soluções ligeiramente alcalinas, o que mostra o melhor desempenho dos ânions cromato e molibdato na proteção contra a corrosão do Zn e ligas de Zn em meio de cloreto.

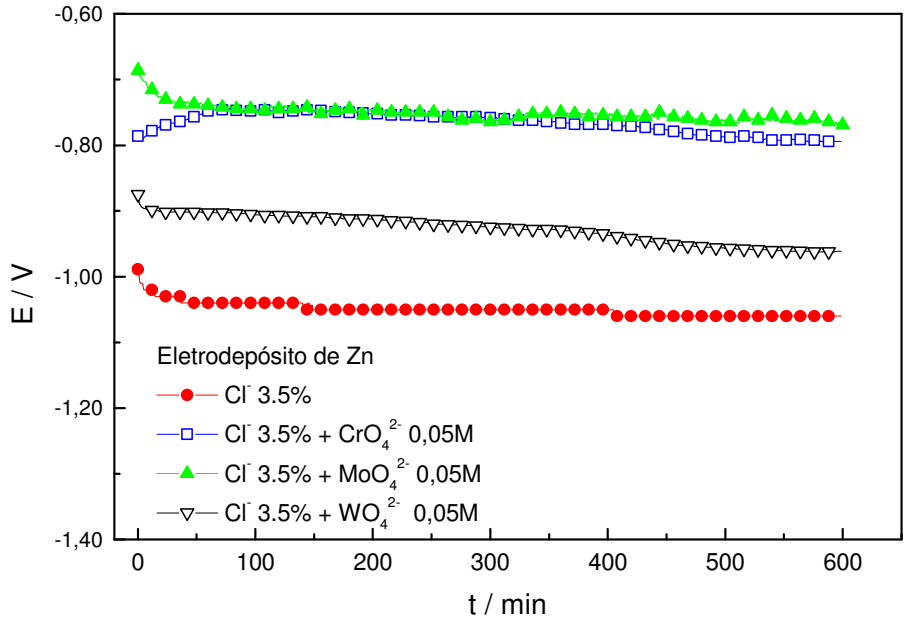


Figura 39. Curvas de potencial de circuito aberto para o eletrodepósito de Zn em solução de NaCl 3,5% e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}, pH 8,2.

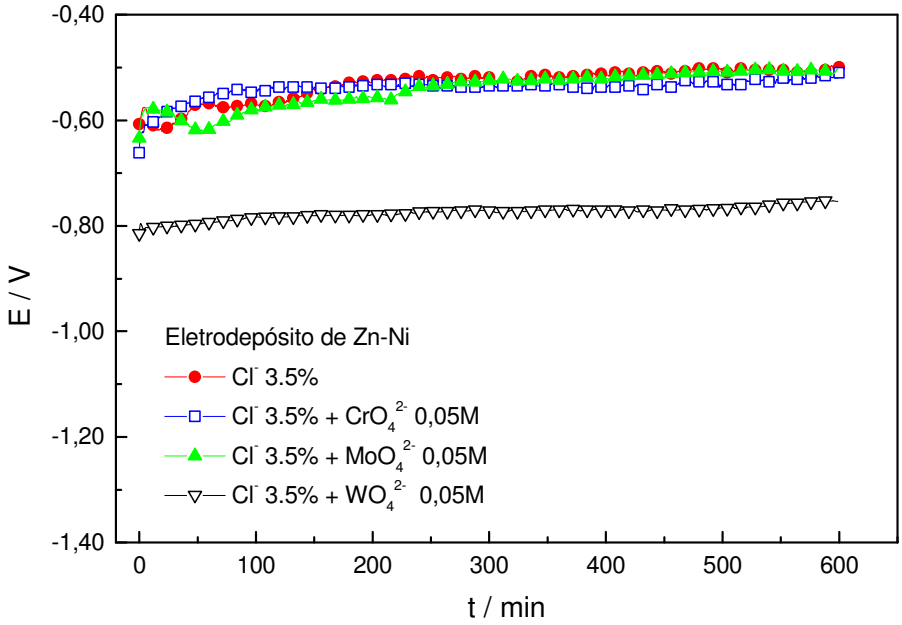


Figura 40. Curvas de potencial de circuito aberto para o eletrodepósito de Zn-Ni em solução de NaCl 3,5% e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}, pH 8,2.

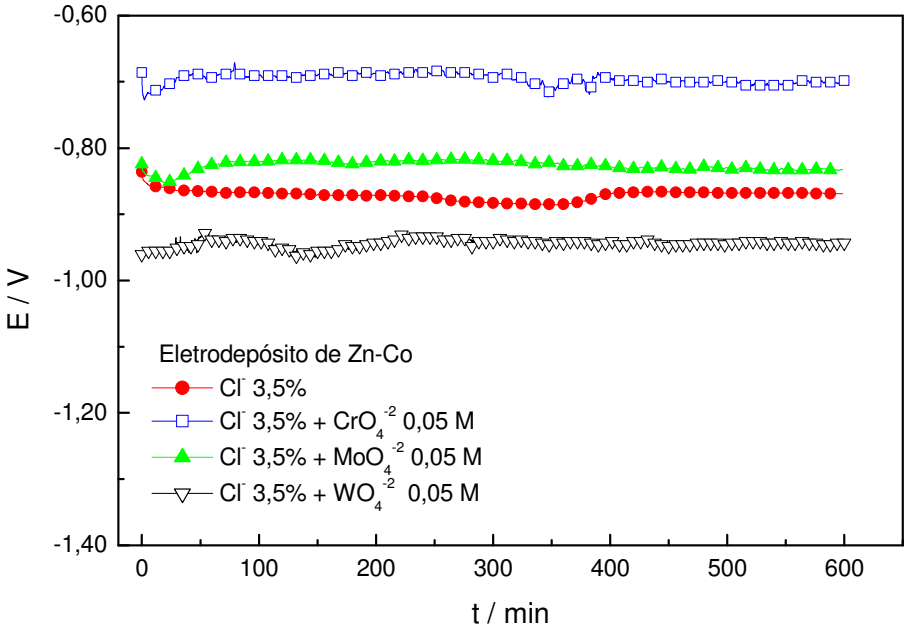


Figura 41. Curvas de potencial de circuito aberto para o eletrodepósito Zn-Co em solução de NaCl 3,5% e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}.

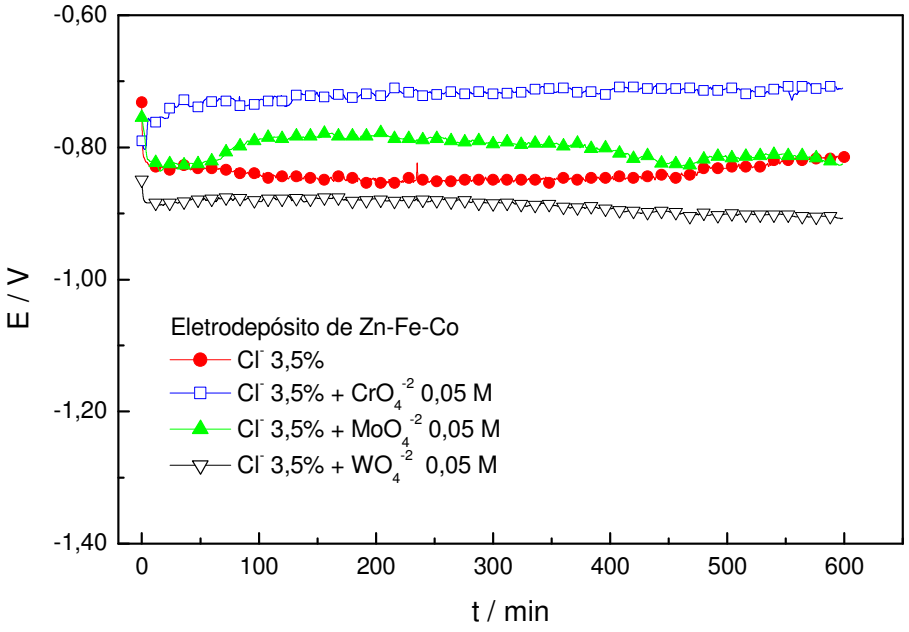


Figura 42. Curvas de potencial em circuito aberto para o eletrodepósito de Zn-Fe-Co em solução de NaCl 3,5% e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}, pH8,2.

3.3.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas

Através das curvas de polarização potenciodinâmicas é possível determinar a relação entre o tipo de ataque corrosivo existente no material e a sua resistência à corrosão. Estes ensaios foram realizados a uma velocidade de varredura de 0,333 m Vs^{-1} (20 mV min^{-1}), iniciando-se a varredura num potencial de – 0,30 V abaixo do potencial de corrosão até + 0,20 V, onde se observa a dissolução do aço.

A Figura 43 mostra as curvas de polarização obtidas em solução aerada de NaCl 3,5%, para os eletrodepósitos de Zn ST e TC. A curva para o Zn ST mostra, na região catódica, uma corrente limite que indica um controle difusional, ou seja, o processo é controlado pela difusão do oxigênio, devido à reação de redução de oxigênio sobre o metal. Este processo, em meio neutro ou básico é descrito pela equação (4).

$$O_{2(g)} + 2\ H_2O + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-_{(aq)} \qquad (4)$$

Considerando, no entanto que a concentração de oxigênio dissolvido no meio é baixa e que a polarização do eletrodo iniciou-se em cerca de -0,30 V abaixo do potencial de circuito-aberto do sistema, o aumento do pH local pela formação de OH^-, pode resultar na formação de hidróxidos ($Zn(OH)_2$ ou $Fe(OH)_2$), o que pode ser responsável pela estabilidade de corrente na região catódica.

De acordo com Tada (2004), quando o par aço/Zn é polarizado catodicamente em solução neutra de NaCl, pode ocorrer simultaneamente a redução da água, produzindo H_2 e OH^-, de acordo com a equação (31). Nesse caso, a reação é controlada por ativação e as correntes para essa reação é somada à de reação de redução do oxigênio dissolvido, equação (4):

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow\ H_{2(g)} + 2\ OH^- \qquad (31)$$

A densidade de corrente de corrosão encontrada, que corresponde à corrente limite catódica, medida diretamente do gráfico, foi da ordem de $3{,}0 \times 10^{-5}$ A cm^{-2}. Os revestimentos de Zn tratados por cromatização revelam uma mudança nítida na curva catódica, onde inicialmente verifica-se uma diminuição da corrente, atribuída ao efeito

barreira exercida pela camada de cromato (FRATESI, 1996) e depois a presença da corrente limite de redução de oxigênio, que nesse caso é bem menor, da ordem de $1,2x10^{-6}$ A cm^{-2}. O tratamento por cromato, nesse caso, não afeta o potencial de corrosão que, em ambos os casos, é de – 0,98 V. Este comportamento indica que, apesar da camada de cromato atuar efetivamente na diminuição da densidade de corrente de corrosão, apresenta pouco efeito na resistência à corrosão.

Acima do potencial de corrosão, na região anódica, observa-se um aumento abrupto de corrente que indica a dissolução ativa do zinco, onde a densidade de corrente atinge valores da ordem de 20 mA cm^{-2}. Essa corrente se mantém elevada enquanto o revestimento de zinco está sendo consumido. À medida que a superfície do aço é exposta, observa-se uma gradual diminuição da corrente enquanto houver o revestimento na superfície, até que se atinja o potencial de corrosão do substrato de aço (– 0,53 V). Acima desse potencial ocorre a oxidação, seguida da dissolução do aço. A comparação entre o comportamento do aço e após a aplicação dos eletrodepósitos de Zn, Figura 43, mostram um pequeno deslocamento das correntes de dissolução para valores mais positivos em relação ao substrato de aço (AGUIAR, 2003).

Em todos os ensaios de polarização, a região anódica é caracterizada pela dissolução do zinco ou das fases ricas em zinco presentes nos eletrodepósitos. Acima do potencial de corrosão do aço nesse meio (- 0,53 V), quando o revestimento de zinco perde sua ação galvânica de proteção ao substrato de aço, este começa a oxidar dando origem à formação de $Fe(OH)_2$, que é oxidado a Fe(III), resultando em Fe_2O_3 hidratado ($Fe_2O_3.H_2O$ ou $Fe(OH)_3$) e como consequência, ocorre a diminuição do pH da solução, próximo à superfície do eletrodo, devido à reação de hidrólise dos íons Fe^{+3}, de acordo com a reação (32). Essas espécies que se formam na superfície, apesar de pouco solúveis não são aderentes, portanto não resultam na passivação do eletrodo.

$$Fe^{+3} + 3\ H_2O \leftrightarrows Fe(OH)_3 + 3\ H^+ \qquad (32)$$

Na Figura 44 é mostrado o comportamento do eletrodepósito de Zn-Ni sem tratamento e tratado por cromatização. Os valores de densidade de corrente de corrosão para a liga ST e TC são $1,7x10^{-5}$ A cm^{-2} e $1,3x10^{-5}$ A cm^{-2}, respectivamente e os potenciais de corrosão estão bastante deslocados para valores mais positivos,

comparativamente ao eletrodepósito de Zn. Os valores de E_{corr} encontrados para a liga Zn-Ni ST e TC são, respectivamente, – 0,71V e – 0,65V. Portanto, esses resultados mostram que a presença de Ni no eletrodepósito aumenta significativamente a resistência à corrosão desse material, que geralmente é atribuída à presença da fase γ (Ni_5Zn_{21}) e da fase η (Ni_3Zn_{22}). De acordo com FRATESI (1996), a resistência à corrosão da liga Zn-Ni obtida em banhos alcalinos e cromatizada está relacionada à homogeneidade estrutural do material.

Na Figura 45 é mostrado comparativamente o comportamento dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni sem tratamento e tratado por cromatização. A principal diferença observada para o Zn ST e TC é a diminuição da densidade de corrente em cerca de 25 vezes, sendo o E_{corr} inalterado (-0,98 V). No caso do Zn-Ni TC, o E_{corr} é deslocado para valor mais positivo, em relação à liga Zn-Ni ST e principalmente quando comparado ao eletrodepósito de Zn. O comportamento da curva catódica mostra pouca diferença nos valores j_{corr} (~1,7 x 10^{-5} A cm^{-2}) para o Zn-Ni sem tratamento e tratado por cromatização. Além disso, a curva mostra no início valores de densidade de corrente baixas e um aumento desse parâmetro com a mudança de potencial para valores mais anódicos, indicando um processo de redução, talvez relacionados a óxidos formados na superfície da liga.

Na Figura 45 verifica-se que o potencial de corrosão do aço é mais positivo do que os obtidos para os eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni tratados ou não por cromatização. Os valores de potenciais mais negativos para os eletrodepósitos em relação ao aço indicam que estes protegem o substrato de aço atuando como anodo de sacrifício.

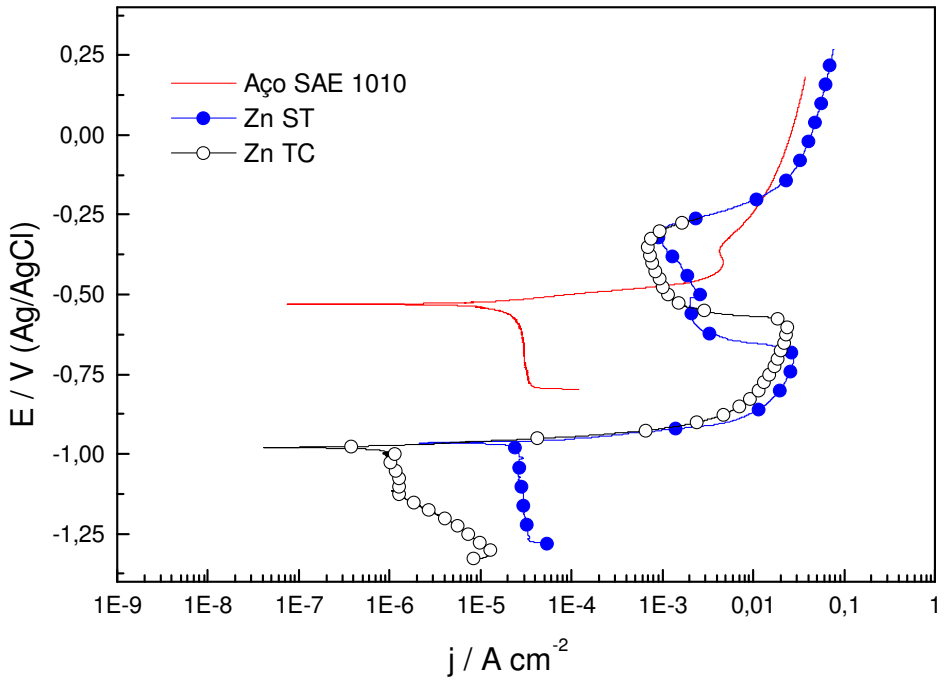


Figura 43. Curvas de polarização para o aço e eletrodepósitos de Zn, sem tratamento (ST) e tratado por cromatização (TC), em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

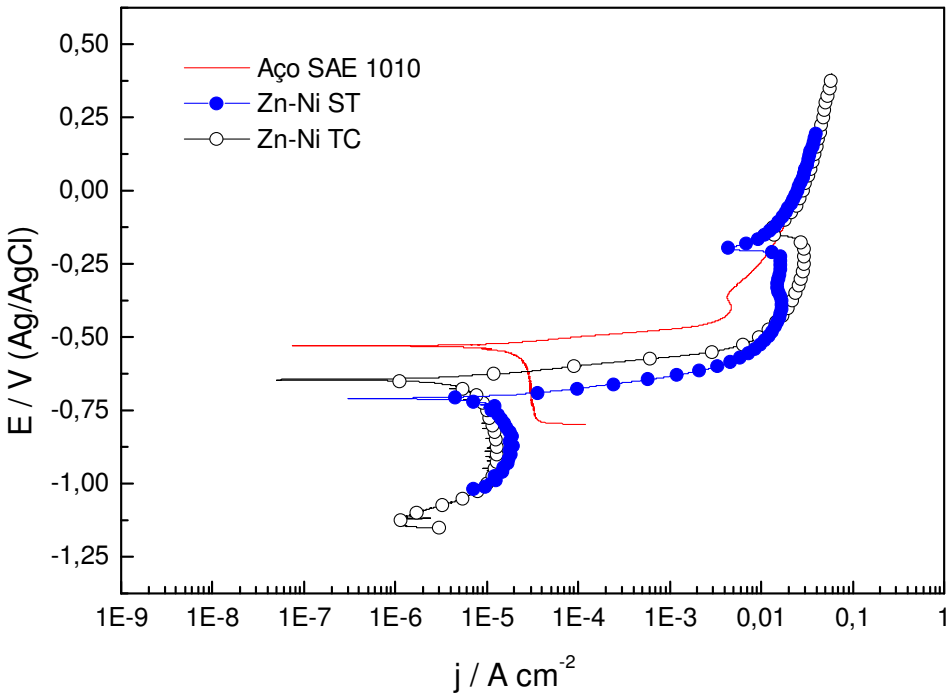


Figura 44. Curvas de polarização para o aço e eletrodepósitos de Zn-Ni, sem tratamento (ST) e tratado por cromatização (TC), em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

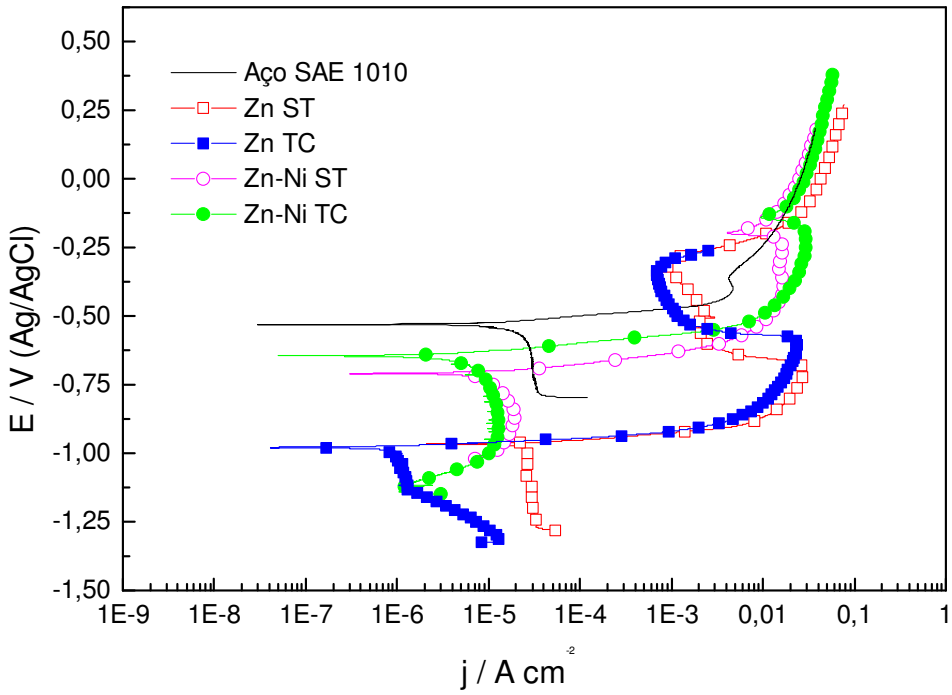


Figura 45. Curvas de polarização para a aço e eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni, sem tratamento (ST) e tratado por cromatização (TC), em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

O eletrodepósito de Zn-Co sem tratamento apresenta um valor de potencial de corrosão de - 0,98 V e a liga Zn-Co tratada por cromatização - 0,92 V, como é mostrado pelas curvas de polarização (Figura 46). As densidades de corrente de corrosão para os eletrodepósitos de Zn-Co ST e TC são, respectivamente, $1,4x10^{-5}$ A cm^{-2} e $4,4x10^{-6}$ A cm^{-2}, ou seja, aproximadamente 2,5 vezes menor. Comparando-se os eletrodepósitos de Zn-Co com o de Zn puro, nota-se que o potencial de corrosão mantêm-se em – 0,98 V e a liga Zn-Co TC, apesar do valor de corrente mais elevado, tem seu potencial de corrosão deslocado para valores mais positivos, aumentando a resistência à corrosão.

Na Figura 47, nota-se para os eletrodepósitos de Zn-Fe-Co, uma diminuição na densidade de corrente de corrosão do ST ($2,5x10^{-5}$ A cm^{-2}) para TC ($1,5x10^{-5}$ A cm^{-2}). Essa diminuição da corrente pode ser explicada de forma análoga ao observado para os demais eletrodepósitos. Os potenciais de corrosão não foram afetados pelo tratamento por cromato, pois mostraram apenas um pequeno deslocamento: -0,95 V para a liga Zn-Fe-Co em relação ao zinco (-0,98 V).

Portanto, pode-se afirmar que, apesar da camada de cromato atuar efetivamente na diminuição da densidade de corrente de corrosão, apresenta pouco efeito na resistência à corrosão. O comportamento observado para o Zn foi atribuído ao fato do processo de conversão química ser efetivo com o zinco e em menor extensão para os eletrodepósitos de Zn-Co e Zn-Fe-Co, ou seja quando Co e/ou Fe estão presentes no eletrodepósito. As grandes diferenças de potenciais observadas entre o aço e os depósitos de Zn-Co e Zn-Fe-Co mostram que estes também protegem o substrato atuando como metal de sacrifício.

Na região anódica, o comportamento é análogo ao observado para o eletrodepósito de Zn puro, ou seja, no início ocorre a dissolução do eletrodepósito da liga e após a sua remoção ocorre a da dissolução do substrato de aço.

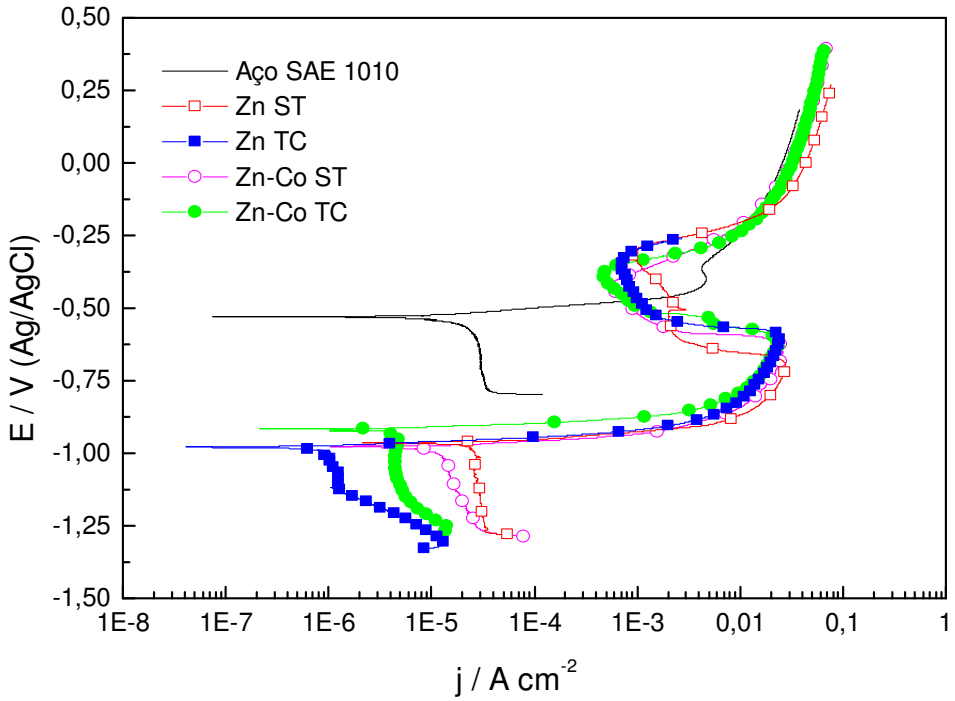


Figura 46. Curvas de polarização para o aço e eletrodepósitos de Zn e Zn-Co, sem tratamento e tratado por cromatização, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

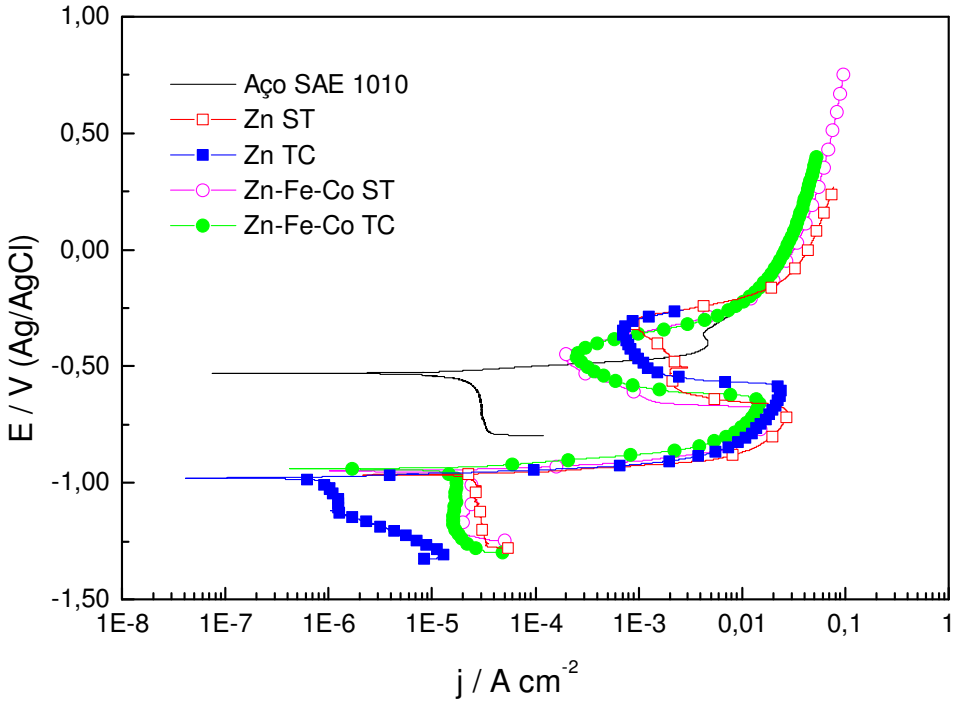


Figura 47. Curvas de polarização para o aço e eletrodepósitos de Zn e Zn-Fe-Co, sem tratamento e tratado por cromatização, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

As curvas obtidas para o eletrodepósito de Zn e para as ligas Zn-Co e Zn-Fe-Co sem tratamento, revelaram pouca diferença, tanto na densidade de corrente de corrosão como no valor do potencial de corrosão. Para a liga Zn-Ni o valor de densidade de corrente foi de $1{,}7 \times 10^{-5}$ A cm^{-2} e o potencial de corrosão apresenta valor mais positivo (– 0,71 V). Quando os eletrodepósitos foram submetidos ao banho de cromatização, as densidades de corrente para eletrodepósitos cromatizados tendem a diminuir, sendo o Zn puro o que apresentou menor valor, seguido do Zn-Co, Zn-Ni e Zn-Fe-Co. Quanto ao E_{corr}, nota-se um ligeiro deslocamento dos potenciais para valores mais positivos. No caso da liga Zn-Ni o deslocamento foi mais acentuado. A Tabela 9 mostra os valores de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão para todas as amostras em meio de cloreto de sódio 3,5% m/m, pH 8,2.

Tabela 9. Valores de E_{corr} e j_{corr} para o substrato, Zn e suas ligas, sem e com tratamento por cromatização.

NaCl 3,5%, pH 8,2		
	E_{corr} / V	**j_{corr} / A cm^{-2}**
Aço decapado	- 0,53	3,0 x 10^{-5}
Zn ST	- 0,98	3,0 x 10^{-5}
Zn TC	- 0,98	1,2 x 10^{-6}
ZnNi ST	- 0,71	1,7 x 10^{-5}
ZnNi TC	- 0,65	1,3 x 10^{-6}
ZnCo ST	- 0,98	1,4 x 10^{-5}
ZnCo TC	- 0,92	4,4 x 10^{-6}
ZnFeCo ST	- 0,95	2,5 x 10^{-5}
ZnFeCo TC	- 0, 95	1,5 x 10^{-5}

A Figura 48 mostra o efeito dos oxi-ânions do grupo VIB na curva de polarização do eletrodepósito de Zn, em solução de NaCl 3,5%. Nota-se um deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais positivos e uma diminuição da corrente catódica quando os oxi-ânions são adicionados à solução de cloreto. Esses resultados mostram um aumento na estabilidade do eletrodepósito e uma maior resistência à corrosão localizada na presença desses ânions. Em solução de NaCl, na ausência dos oxi-ânions, a curva catódica apresenta uma corrente limite de redução de oxigênio. Por outro lado, na presença dos diferentes inibidores esse comportamento não é observado, ou seja, ocorre uma mudança no mecanismo, associado ao processo de redução, onde os valores elevados de corrente de redução observados no início da varredura catódica, provavelmente estão relacionados com a redução dos respectivos oxi-ânions sobre o metal (WILCOX, 1987). Todos os sistemas apresentam potenciais de corrosão mais positivos do que o observado para o zinco em solução de NaCl 3,5% e na ausência desses ânions, indicando um aumento na resistência à corrosão localizada desse metal nesses meios. Na região anódica, o valor elevado de corrente indica a dissolução do zinco, sem a formação de produtos estáveis e aderentes capazes de passivar o eletrodo.

Uma análise dos valores de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) também revela que o cromato apresenta melhor desempenho, oferecendo maior proteção ao zinco, comparada aos demais inibidores. Os valores de E_{corr} e j_{corr} obtidos a partir das curvas de polarização são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para o eletrodepósito de Zn ST, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, e com adição de CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 M.

Solução	**NaCl 3,5 %**	**NaCl 3,5 % + CrO_4^{2-} 0,05 M**	**NaCl 3,5 % + MoO_4^{2-} 0,05 M**	**NaCl 3,5 % + WO_4^{2-} 0,05 M**
E_{corr} / V	-0,98	-0,67	-0,76	-0,93
j_{corr} / A cm^{-2}	3,0 x 10^{-5}	9,9 x 10^{-7}	6,9 x 10^{-6}	4,4 x 10^{-6}

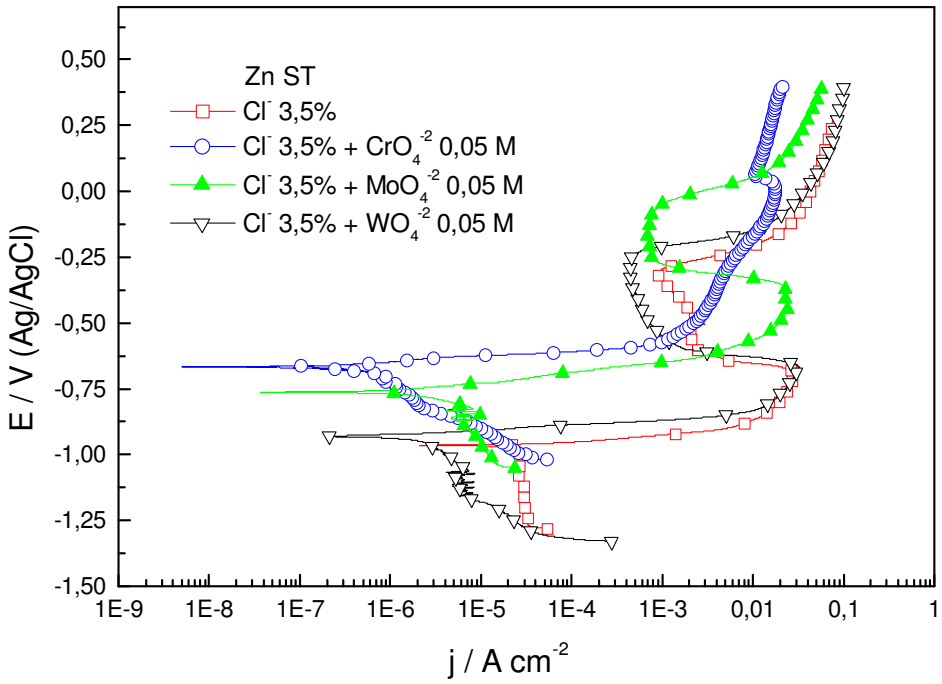


Figura 48. Curvas de polarização para o eletrodepósito de Zn ST, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2 e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}.

A liga Zn-Ni foi estudada nas mesmas condições e os resultados das curvas de polarização potenciodinâmicas são apresentados na Figura 49. A partir desses ensaios verifica-se que os potenciais de corrosão para o eletrodepósito de Zn-Ni nas soluções estudadas são mais positivos do que os observados para o Zn puro, com ou sem a adição dos oxi-ânions.

Quando se adiciona cromato à solução de NaCl, observa-se para a liga Zn-Ni, uma tendência à passivação, o que não é verificado para o eletrodepósito de Zn. O potencial de ruptura para esse sistema é cerca de -0,48 V, mostrando um aumento significativo na resistência à corrosão localizada. Na presença de íons molibdato esse comportamento também é observado, porém, em menor extensão. Já, para o tungstato, o aumento abrupto de corrente não mostra nenhuma tendência à passivação. Na Tabela 11 são apresentados os valores de E_{corr} e j_{corr} para o eletrodepósito de Zn-Ni ST nas diferentes soluções. Os resultados obtidos da polarização anódica para os eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni indicam uma maior estabilidade dos mesmos, seja pelo aumento do potencial de corrosão e/ou diminuição da densidade de corrente de corrosão. Este comportamento pode estar associado à formação de espécies estáveis na superfície do eletrodo, como óxidos do metal base e/ou proveniente da reação com o oxi-ânion. A exemplo do que se observa para a oxidação de alumínio em presença de cromato, molibdato ou tungstato (BRESLIN, 1994; SILVA, 2005) pode-se propor que a proteção resulta da formação de óxido de zinco, ZnO e óxidos de metais do grupo VIB: Cr_2O_3, MoO_3, ou WO_3, incorporados ao filme de óxidos de zinco.

Tabela 11. Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para o eletrodepósito de Zn-Ni ST, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, e com adição de CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 M.

Solução	**NaCl 3,5 %**	**NaCl 3,5 % + CrO_4^{2-} 0,05 M**	**NaCl 3,5 % + MoO_4^{2-} 0,05 M**	**NaCl 3,5 % + WO_4^{2-} 0,05 M**
E_{corr} / V	-0,71	-0,64	-0,59	-0,59
j_{corr} / A cm^{-2}	1,7 x 10^{-5}	5,4 x 10^{-7}	3,8 x 10^{-6}	9,9 x 10^{-6}

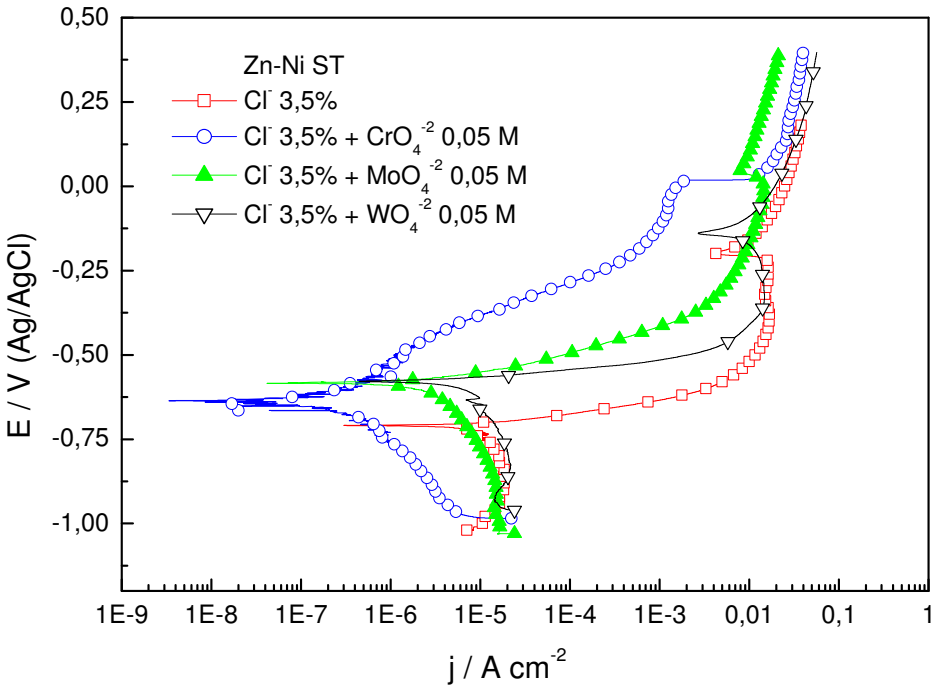


Figura 49. Curvas de polarização para o eletrodepósito de Zn-Ni em solução de NaCl 3,5%, pH8,2 e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}.

O eletrodepósito de Zn-Co, Figura 50, apresentou uma diminuição da densidade de corrente catódica para todos os inibidores adicionados ao eletrólito de cloreto. Nota-se, valores de corrente catódica menores, em relação ao Zn, indicando uma maior estabilidade da liga. Os valores dos potenciais de corrosão obtidos das curvas de polarização da liga Zn-Co ST apresentam-se mais positivos do que os observados para o Zn, nas mesmas condições e com a adição dos oxi-ânions são deslocados para valores mais nobres do que em solução de cloreto. Na região anódica, o deslocamento do processo de dissolução para potenciais mais anódicos mostra que o íon cromato é muito mais efetivo na inibição da corrosão da liga Zn-Co, o molibdato e o tungstato são menores que o cromato, mas apresentam-se com potenciais mais elevados.

A Figura 51, mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas para a liga Zn-Fe-Co em meio aerado de NaCl 3,5%, sem e com a adição dos oxi-ânions cromato, molibdato ou tungstato na concentração de 0,05 M. Na região catódica, todas as curvas realizadas na presença dos diferentes inibidores em solução, não apresentaram corrente

limite de redução de oxigênio, indicando uma mudança no mecanismo do processo de redução, provavelmente, devido à redução desses ânions sobre o eletrodo. O potencial de corrosão da liga Zn-Fe-Co em solução de cromato, cuja densidade de corrente é de 8,2 x 10^{-7} A cm^{-2}, mostrou-se mais positivo (-0,67 V) que com os demais inibidores e, na região anódica, uma leve tendência à passivação foi exibida. Em solução contendo molibdato, embora a liga apresente um potencial de corrosão bem próximo ao o observado na presença do íon cromato (-0,64 V), a densidade de corrente de corrosão observada é cerca de 10 vezes maior (9,0 x 10^{-6} A cm^{-2}). Em presença de tungstato, o potencial de corrosão observado para a liga (-0,76 V) foi deslocado para valores positivos em relação ao potencial observado para a curva contendo apenas cloreto. Os valores de E_{corr} e j_{corr} para as ligas Zn-Co e Zn-Fe-Co nas diferentes soluções são apresentados nas Tabelas 12 (ZnCo) e 13 (ZnFeCo), respectivamente.

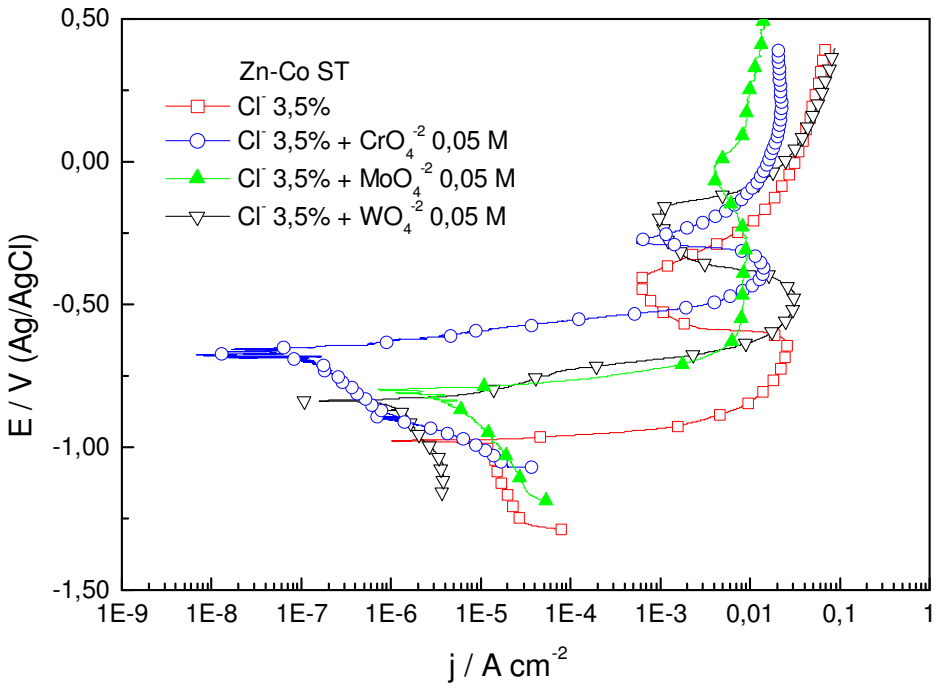


Figura 50. Curvas de polarização para o eletrodepósito de Zn-Co (ST) em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2 e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}.

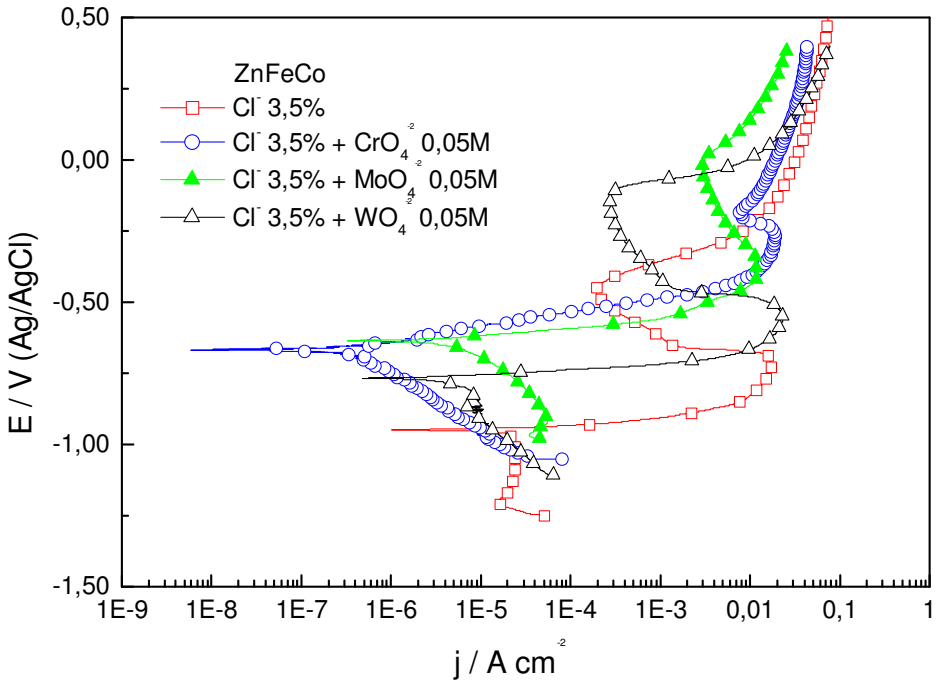


Figura 51. Curvas de polarização para o eletrodepósito de Zn-Fe-Co (ST) em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2 e com adição CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 mol L^{-1}.

Tabela 12. Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para o Zn-Co ST, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, e com adição de CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 M.

Solução	**NaCl 3,5 %**	**NaCl 3,5 % + CrO_4^{2-} 0,05 M**	**NaCl 3,5 % + MoO_4^{2-} 0,05 M**	**NaCl 3,5 % + WO_4^{2-} 0,05 M**
E_{corr} / V	-0,98	-0,68	-0,80	-0,84
j_{corr} / A cm^{-2}	1,4 x 10^{-5}	2,3 x 10^{-7}	6,5 x 10^{-6}	1,5 x 10^{-6}

Tabela 13. Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para o Zn-Fe-Co ST, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, e com adição de CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} 0,05 M.

Solução	**NaCl 3,5 %**	**NaCl 3,5 % + CrO_4^{2-} 0,05 M**	**NaCl 3,5 % + MoO_4^{2-} 0,05 M**	**NaCl 3,5 % + WO_4^{2-} 0,05 M**
E_{corr} / V	-0,95	-0,67	-0,64	-0,76
j_{corr} / A cm^{-2}	2,5 x 10^{-5}	8,2 x 10^{-7}	9,0 x 10^{-6}	7,9 x 10^{-6}

3.3.2.2.1 Influência do oxigênio no comportamento eletroquímico dos eletrodepósitos

Um dos principais fatores que pode influenciar na corrosão de um material é a presença de oxigênio no meio. Este pode interferir tanto na cinética, como no mecanismo do processo de corrosão. Todos os ensaios mostrados até o momento se referem ao estudo de corrosão dos eletrodepósitos de Zn de ligas de zinco em meio aerado. Alguns foram realizados em meio desaerado, ou seja saturando a solução com nitrogênio (N_2) de grau analítico durante uma hora.

As curvas de polarização obtidas para os diferentes eletrodepósitos em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2, aerada e desaerada são apresentadas na Figura 52. De um modo geral, observa-se que em todos os casos os potenciais de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização em meio desaerado são mais negativos do que os obtidos em meio aerado. Outra característica observada para os sistemas desaerados é o comportamento do ramo catódico da curva de polarização, que indica uma mudança de mecanismo. Em meio aerado, como citado anteriormente, j_{corr} é dada pela própria corrente limite de redução de oxigênio, enquanto quando o oxigênio é eliminado da solução, a curva indica, em todos os casos, um controle por ativação, que está associado à reação de redução da água (31).

Dentre os sistemas estudados, o Zn-Ni foi o único que apresentou uma nítida passividade, quando o meio foi desaerado, enquanto os demais não mostraram esse comportamento. Os valores de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Comparação dos valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para os eletrodepósitos em solução aerada e desaerada de NaCl 3,5%, pH 8,2.

Amostra	**Condição**	**E_{corr} / V**	**j_{corr} / A cm^{-2}**
Zn	Aerada	- 0,98	3,0 x 10^{-5}
	Desaerada	- 1,17	6,8 x 10^{-6}
Zn-Ni	Aerada	- 0,71	1,7 x 10^{-5}
	Desaerada	- 1,07	1,7 x 10^{-6}
Zn-Co	Aerada	- 0,98	1,4 x 10^{-5}
	Desaerada	- 1,15	1,2 x 10^{-5}
Zn-Fe-Co	Aerada	- 0,95	2,5 x 10^{-5}
	Desaerada	- 1,17	6,7 x 10^{-6}

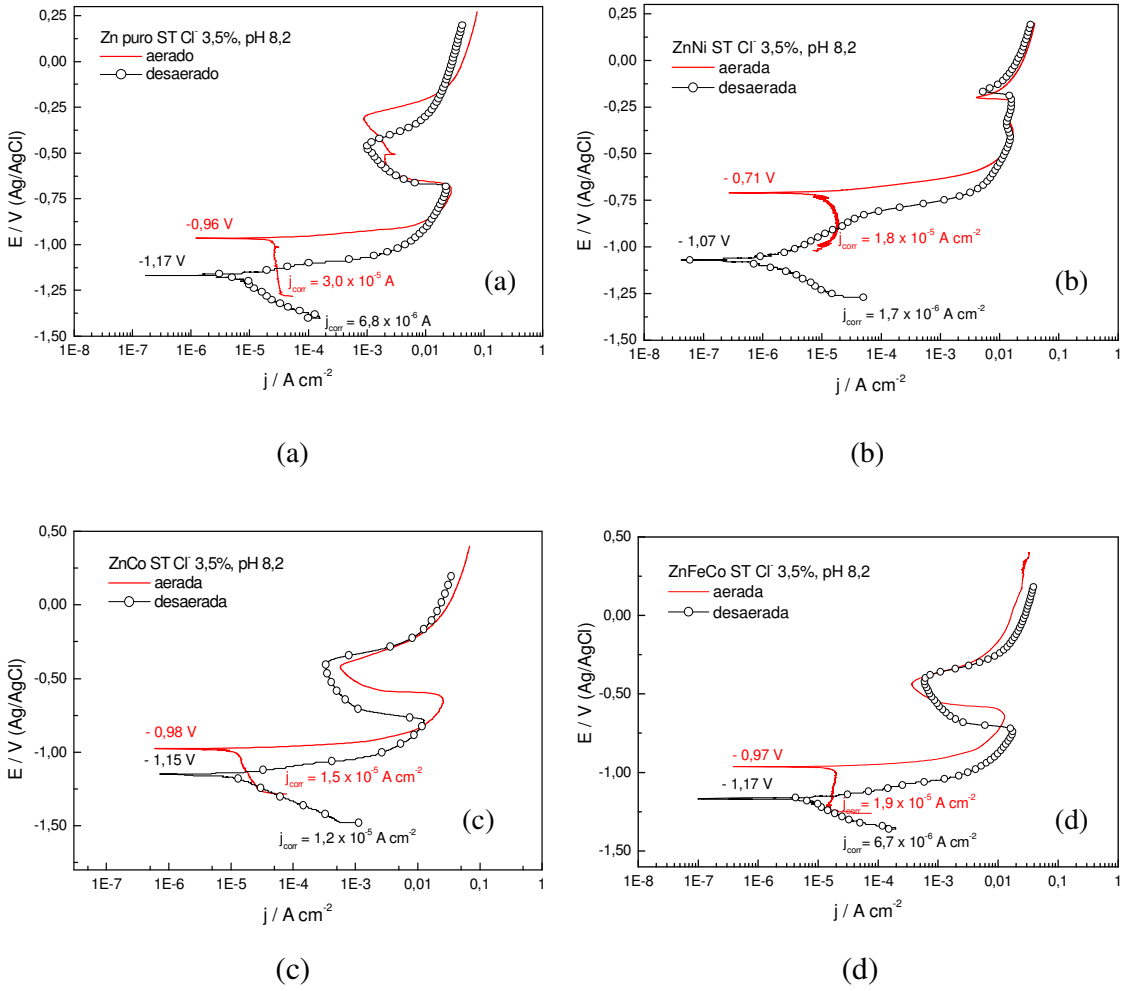


Figura 52. Curvas de polarização para os eletrodepósitos ST, em soluções aeradas e desaeradas de NaCl 3,5%, pH 8,2: (a) Zn, (b) Zn-Ni, (c) Zn-Co, e (d) Zn-Fe-Co.

3.3.2.3 Voltametria cíclica

O comportamento potenciodinâmico das amostras em estudo foi realizado em meio aerado naturalmente empregando-se a voltametria cíclica com eletrodos estáticos. Através desta técnica, o potencial pode ser controlado, ou seja, aplica-se um potencial ao sistema e a resposta de corrente causada devido a uma reação redox, chamada de corrente faradaica, é medida. Essa técnica é uma análise qualitativa sendo realizada com o intuito de relacionar os processos de oxidação e redução observados e atribuir o comportamento aos metais presentes.

Os ensaios foram realizados através de dois procedimentos diferentes: i) a uma velocidade de 33,3 mV s^{-1}, iniciando-se a varredura em -1,5 V, no sentido de potenciais anódicos. A inversão de potenciais era feita na região de potenciais onde se observava a dissolução do material; ii) a uma velocidade de 10 mV s^{-1}, iniciando-se a varredura na região de dissolução da liga Zn-Ni (- 0,62 V), no sentido de potenciais catódicos, invertendo-se a varredura em – 1,35 V. Na varredura anódica eram registrados os processos de oxidação correspondentes, retornando ao potencial do início da varredura.

A Figura 53 mostra, respectivamente, os voltamogramas cíclicos do eletrodepósitos de Zn (-1,5 a -0,98 V) e da liga Zn-Ni (-1,5 a -0,88V), sem tratamento de cromato, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2. O processo anódico para o Zn é caracterizado pela presença de um pico de corrente de oxidação em aproximadamente -1,19 V, atribuído à formação de um filme de óxido, ZnO, ou hidróxido de zinco, $Zn(OH)_2$, sobre o eletrodo, seguido da dissolução do metal, que ocorre a partir de -1,0V (ASSAF, 1999; GUO, 1995). De acordo com esses autores, a varredura anódica exibe inicialmente uma transição ativa-passiva, prévia à iniciação da corrosão por pite. Propõe-se que o processo inicial de oxidação envolve a formação de espécies adsorvidas de OH^- sobre a superfície do metal com a formação de ZnO e consequente acidificação do meio (equação 33).

$$Zn + OH^-_{(ads)} \leftrightarrows ZnO + H^+ + 2e^- \quad (33)$$

Devido a presença de elevada concentração de íons cloretos na solução e a diminuição do pH na superfície do eletrodo, ocorre a desestabilização do filme de óxido, através de uma reação química, levando à formação de íons complexos (eq. 34).

$$ZnO + 2H^+ + 4Cl^- \leftrightarrows [ZnCl_4]^{2-} + H_2O \quad (34)$$

A formação de espécies solúveis também pode ocorrer eletroquimicamente, como conseqüência da competição na adsorção do OH^- e o Cl^- sobre o metal (eq. 35).

$$Zn + 4Cl^-_{(ads)} \leftrightarrows [ZnCl_4]^{2-} + 2e^- \quad (35)$$

Em potenciais muito positivos, acima de -1,0V, prevalece a dissolução do Zn através da equação (31). Na varredura no sentido de potenciais negativos, observa-se o correspondente pico de corrente de redução do óxido/hidróxido de zinco, localizado em -1,37V.

O voltamograma cíclico da liga Zn-Ni apresenta o pico de corrente de oxidação localizado em – 1,22 V, seguido região de corrente mais baixa, indicando uma tendência à passivação desse material. Esse comportamento pode ser atribuído à presença das fases γ e δ, mais resistentes ao ataque do eletrólito. No intervalo de potenciais analisado é possível verificar que o eletrodepósito de Zn possui menor estabilidade que o de Zn-Ni, cuja dissolução ocorre em potenciais mais anódicos. Após a inversão da varredura de potenciais, observa-se, no sentido de potenciais negativos, um pico de corrente localizado em -1,37 V, associado à redução do filme formado no processo anódico, coincidente com a redução do óxido/hidróxido de zinco. Este processo de redução torna-se mais complexo e a sua carga aumenta quando o potencial de inversão anódico atinge valores elevados, onde a concentração de espécies solúveis de zinco presente torna-se elevada. Nota-se também que as cargas relacionadas aos processos de oxidação e redução para o Zn-Ni são menores, praticamente a metade, comparada ao zinco, o que revela uma maior estabilidade do eletrodepósito de Zn-Ni.

Após o tratamento de passivação dos eletrodepósitos por cromatização, nota-se uma diminuição significativa das cargas relacionadas aos processos de oxidação e de redução, na região de formação do óxido/hidróxido de zinco, principalmente no caso do Zn, o que indica a eficiência do processo de conversão química, Figura 54. Para a liga Zn-Ni este efeito é menos pronunciado, mostrando uma menor eficiência do tratamento de passivação por cromato. Isto também foi verificado nas curvas de polarização, onde praticamente não se verifica mudança no valor das densidades de corrente na região catódica. Este comportamento pode ser explicado pela presença do teor elevado de Ni na composição da liga, próximo a 13 % (m/m), isto é, o processo de conversão química de cromato é eficiente para o zinco e não para o revestimento de Zn-Ni.

Os ensaios de voltametria cíclica na região de dissolução do eletrodepósito de Zn mostram uma corrente anódica associada à formação do óxido e dissolução do metal em – 0,97 V, após a polarização nesse potencial por 30 segundos (Figura 55). Quando a

varredura é realizada no sentido de potenciais negativos, observa-se o pico de corrente de redução (C_1) em – 1,21 V, relacionado à redução de espécies solúveis de zinco formados no processo anódico. Após a inversão da varredura de potenciais em – 1,3 V, observa-se um ombro de corrente anódico (A_1), correspondente à oxidação do zinco formado no processo de redução C_1. Nota-se que acima de – 1,0 V a corrente aumenta, indicando a dissolução do revestimento de zinco.

Quando um potencial de – 0,62 V é aplicado sobre o eletrodepósito de Zn-Ni, também é observada uma corrente anódica associada à formação de óxido de zinco e dissolução das fases ricas em zinco. Na varredura catódica, um pico de corrente de redução é observado em – 1,22 V, que praticamente coincide com o pico observado para o revestimento de zinco, o que indica que este processo está associado à redução de espécies solúveis de Zn^{2+} (C_1'). Na varredura no sentido de potenciais positivos o pico de oxidação (A_1'), observado em – 1,0 V, corresponde à oxidação do zinco reduzido em C_1'. Nesse caso, o pico de corrente só pode ser notado devido à maior estabilidade do eletrodepósito de Zn-Ni, cuja dissolução ocorre em potenciais superiores à – 0,75 V.

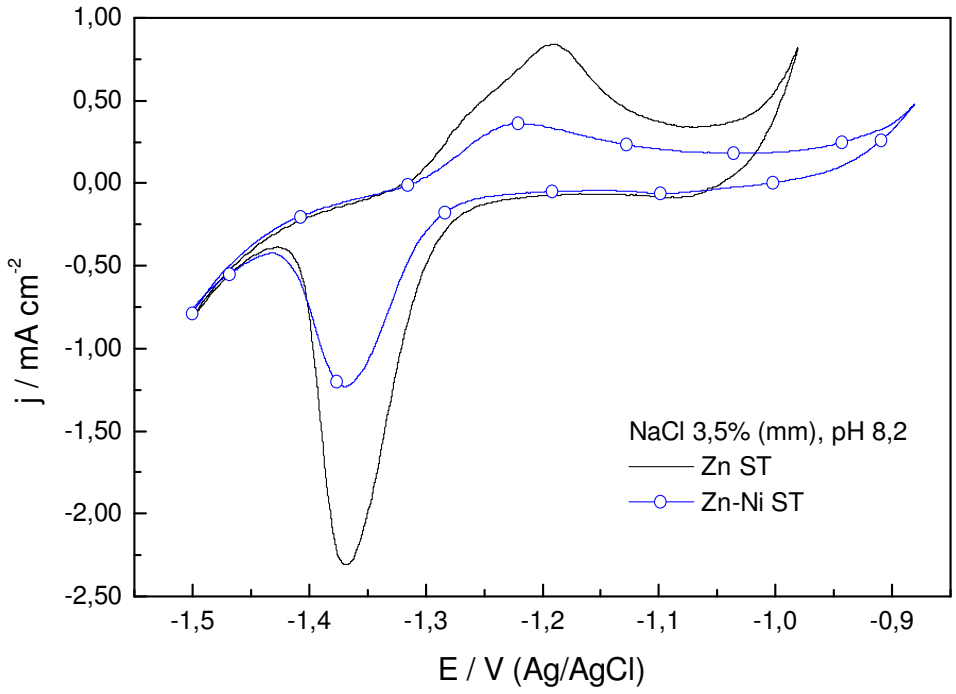


Figura 53. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni sobre aço, sem tratamento, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

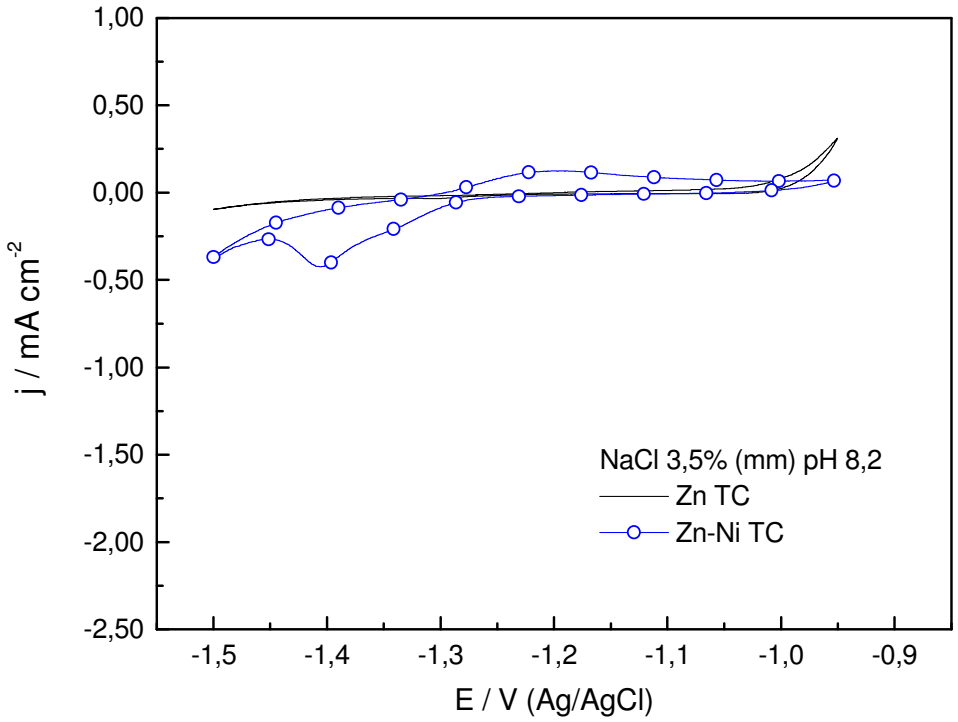


Figura 54. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni sobre aço, tratado por cromatização, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

Esses ensaios foram de fundamental importância nesse estudo, pois mostram que a magnitude das cargas relacionadas aos processos de oxidação e redução do zinco para a liga Zn-Ni, à partir das fases ricas em zinco são muito menores do que os mesmos processos observados para o eletrodepósito de zinco. Outro parâmetro obtido foi o intervalo de potenciais observados, onde a liga Zn-Ni mostra um intervalo mais amplo que o eletrodepósito de Zn, indicando a maior estabilidade do revestimento da liga.

Os processos de redução e oxidação do óxido de zinco não são observados na Figura 55, pois a inversão de potenciais foi realizada em – 1,3 V, sendo que a redução do óxido mostrada na Figura 50 ocorre em – 1,37 V e o respectivo processo de oxidação em – 1,19 V.

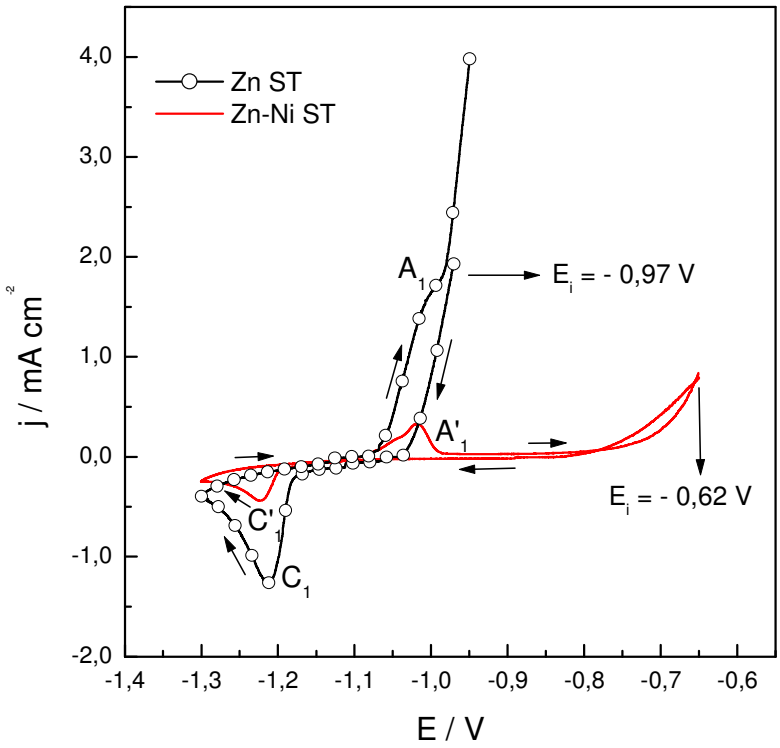


Figura 55. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Ni sobre aço, sem tratamento, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodepósitos de Zn e Zn-Co sem tratamento e com tratamento de cromatização em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2, são mostrados nas Figuras 56 e 57. Quando se compara esses dois sistemas, são observadas poucas diferenças entre os mesmos, principalmente para os eletrodepósitos sem tratamento de cromatização. No intervalo de potenciais de -1,5 a -0,98 V, os picos de corrente atribuídos à formação e redução do óxido/hidróxido de zinco para a liga Zn-Co localiza-se praticamente no mesmo potencial do Zn, porém as cargas associadas a esses processos são menores, indicando uma maior estabilidade da liga. Análogo ao observado para a liga Zn-Ni, a dissolução do material ocorre em valores mais positivos do que o observado para o Zn. Os ensaios realizados para os materiais cromatizados revelam uma diminuição significativa das cargas de oxidação e redução para ambos, Zn e Zn-Co, indicando um aumento na resistência ao ataque do cloreto presente no meio.

O comportamento eletroquímico dos eletrodepósitos de Zn-Fe-Co, no intervalo de -1,5 a -0,98 V, sem tratamento e tratado por cromatização, respectivamente Figuras 58 e 59, são análogos aos observados para o Zn-Co. O voltamograma da liga Zn-Fe-Co se assemelha bastante com o do Zn sem tratamento, Figura 58. Um pequena diferença nos potenciais dos picos de oxidação do Zn (-1,19 V) e da liga (-1,22). Essa diferença sugere que esse comportamento se deve à presença de Fe na liga, que altera a microestrutrura desse material. O processo de dissolução da liga sofre um pequeno deslocamento em relação ao Zn. Após o tratamento de cromatização observa-se uma diminuição significativa das correntes e consequentemente das cargas de oxidação e de redução observados anteriormente. O processo de dissolução da liga tratada por cromatização é deslocado para valores de potenciais mais positivos, em relação ao material sem tratamento, indicando um maior estabilidade da liga Zn-Fe-Co TC na solução de NaCl 3,5 %.

A Figura 60 mostra, comparativamente, o comportamento dos eletrodepósitos sem tratamento. Nota-se que em todos os casos as cargas de oxidação e de redução do Zn são maiores, enquanto os potenciais de dissolução para as ligas são mais positivos, indicando maior estabilidade das mesmas em solução de NaCl.

Após o tratamento de cromatização, Figura 61, a liga Zn-Ni apresenta as maiores cargas de oxidação e de redução, indicando que o processo de conversão é pouco efetivo para esse eletrodepósito. Isto também foi verificado nas curvas de polarização, onde praticamente não se verifica mudança no valor das densidades de corrente na região catódica. Este comportamento pode ser explicado pela presença do teor elevado de Ni na composição da liga, próximo a 13 % (m/m), isto é, o processo de conversão química de cromato é eficiente para o zinco e não para o Ni. No caso dos eletrodepósitos de Zn-Co e Zn-Fe-Co o processo de conversão é eficaz devido ao baixo teor de Co (< 1 %) e Fe (< 3 %) na composição dessas ligas.

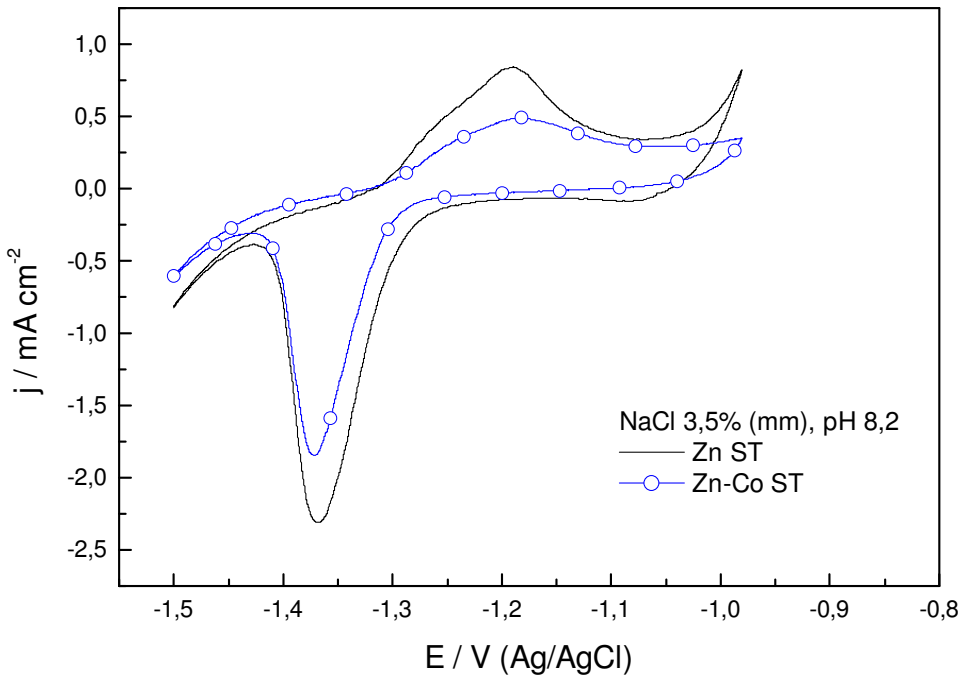


Figura 56. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Co sobre aço, sem tratamento, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

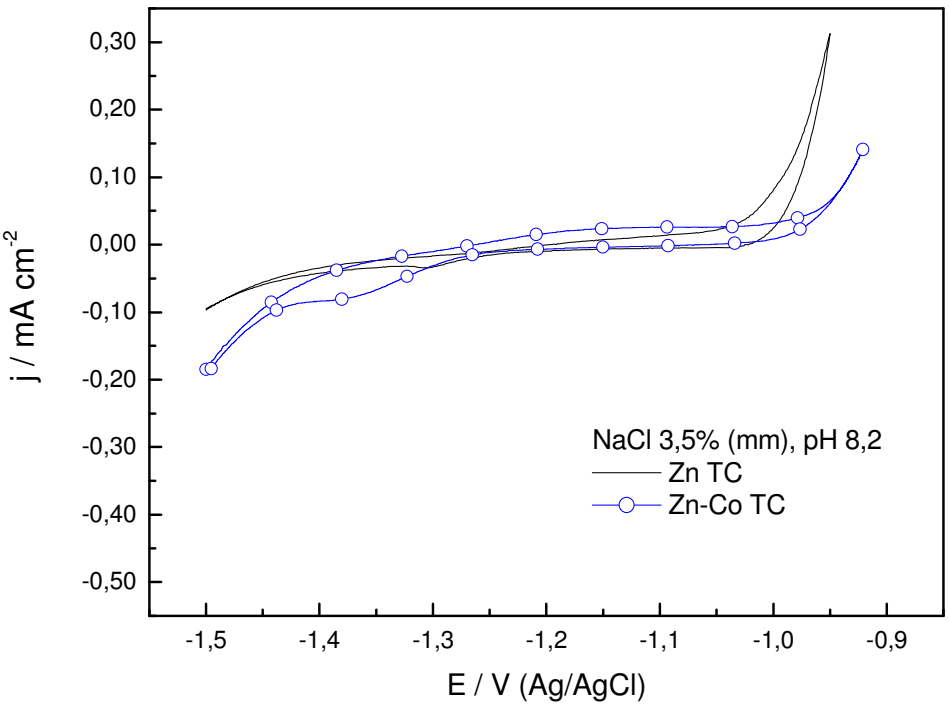


Figura 57. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Co sobre aço, tratado por cromatização, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

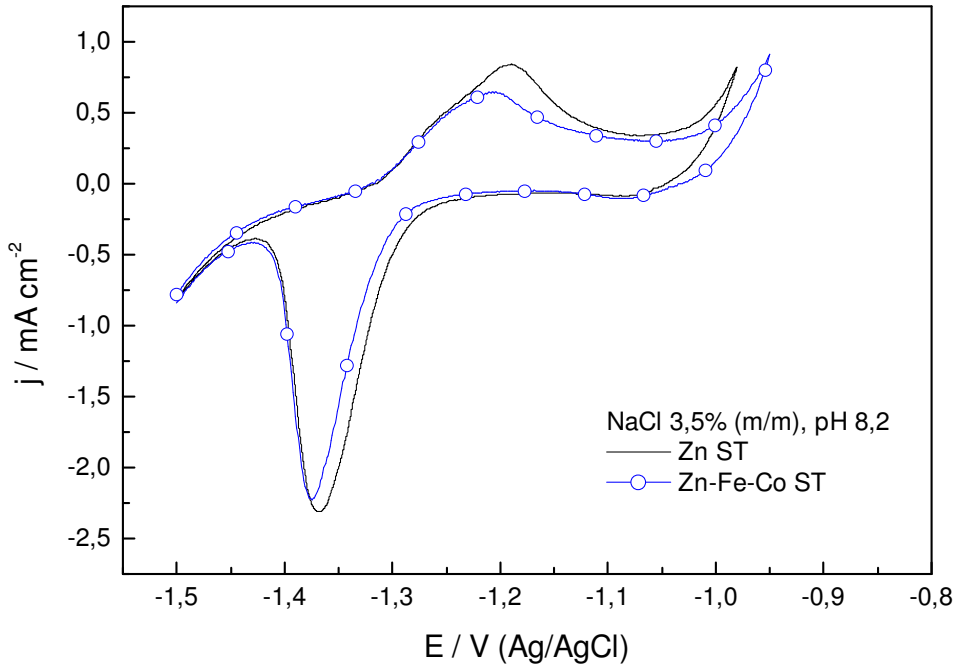


Figura 58. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Fe-Co sobre aço, sem tratamento, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

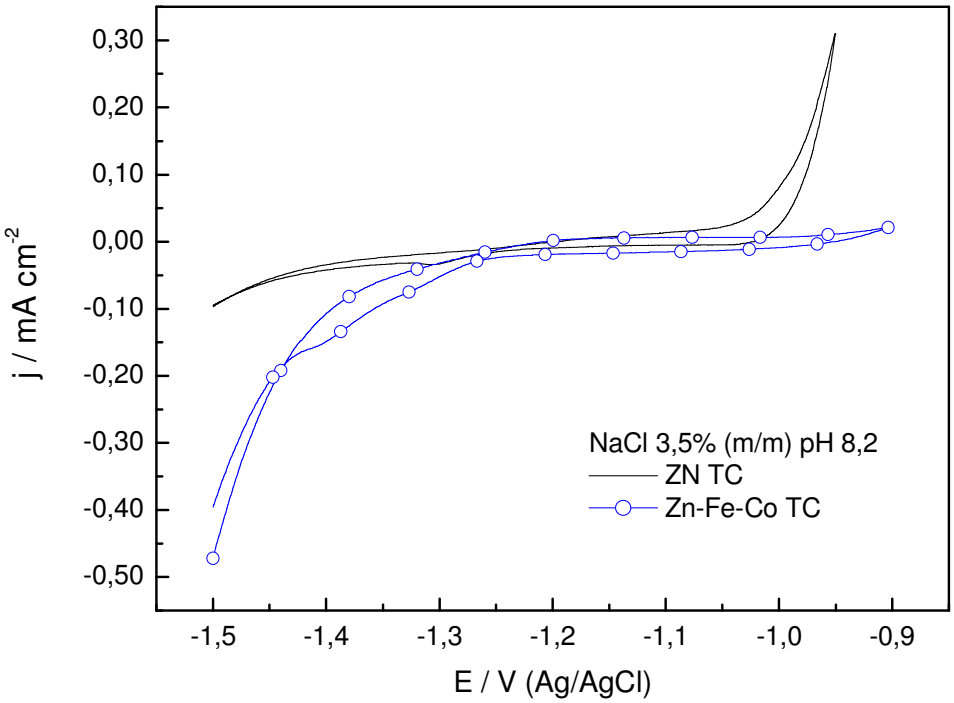


Figura 59. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn e Zn-Fe-Co sobre aço, tratado por cromatização, em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2.

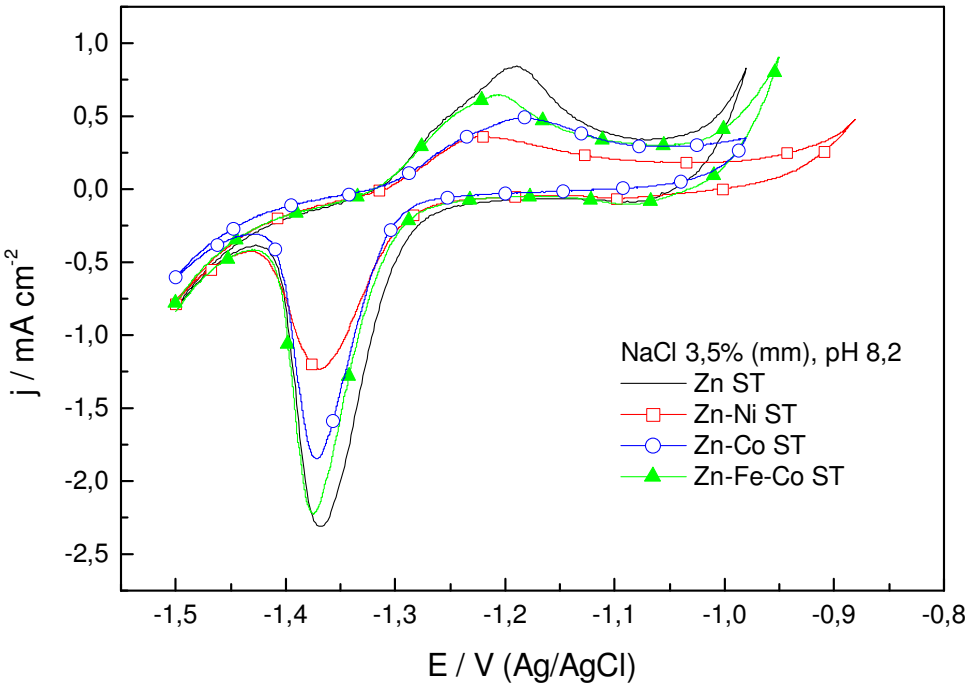


Figura 60. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe-Co sobre aço, sem tratamento, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

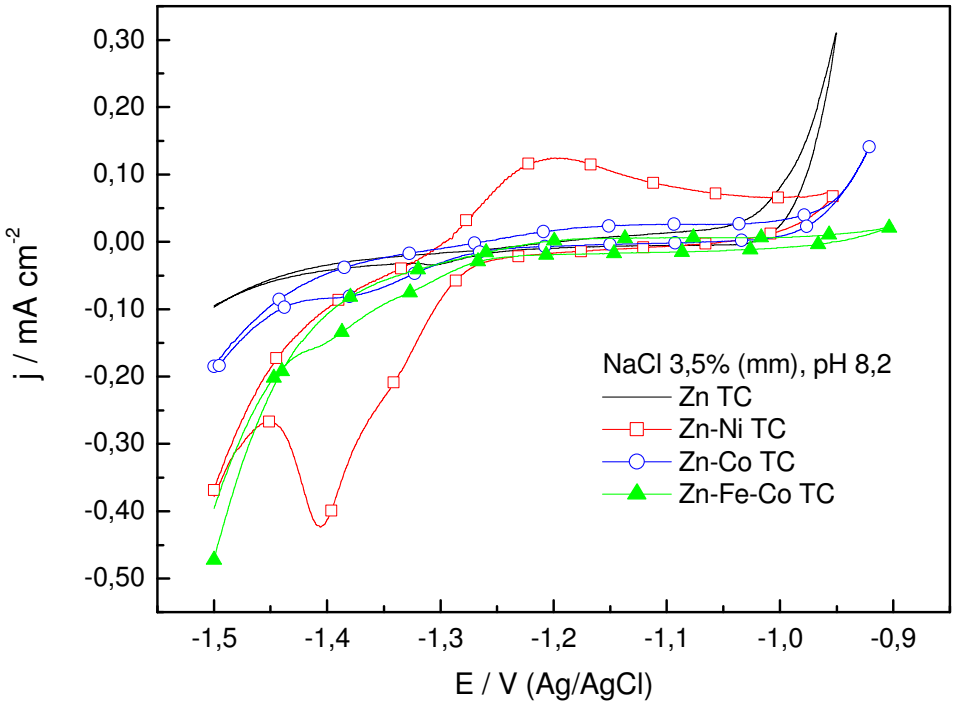


Figura 61. Voltamogramas cíclicos dos eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe-Co sobre aço, tratado por cromatização, em solução de NaCl 3,5 %, pH 8,2.

CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES

- ✓ A morfologia irregular dos eletrodepósitos resulta das falhas do substrato de aço produzidas durante a decapagem ácida. A liga Zn-Ni apresentou maior rugosidade dentre os revestimentos estudados, o que evidencia o aspecto nodular deste eletrodepósito, principalmente quando o teor de níquel é superior a 15 %(m/m);

- ✓ Os eletrodepósitos de ligas Zn-Ni e Zn-Fe-Co apresentaram maior dureza do que os de Zn e Zn-Co, revelando que esta propriedade está relacionada diretamente com o teor e natureza do elemento de liga presente no revestimento;

- ✓ Todos os eletrodepósitos de Zn, Zn-Ni, Zn-Co, e Zn-Fe-Co revelaram boa cristalinidade. Fases ricas em zinco foram detectadas apenas para a liga Zn-Ni: fase γ (Ni_5Zn_{21}) e fase δ (Ni_3Zn_{22});

- ✓ Nos ensaios de *salt spray* os eletrodepósitos tratados por cromatização (TC) resistiram maior tempo até o surgimento de corrosão branca. O eletrodepósito de Zn-Ni (TC) foi o que apresentou maior resistência à corrosão branca (148 h) e à corrosão vermelha (360 h);

- ✓ Após os ensaios de *salt spray* e os ensaios de imersão em NaCl 3,5%, o principal produto de corrosão formado para todos os revestimentos, foi o composto $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$;

- ✓ Os eletrodepósitos Zn, Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe-Co estudados protegem o substrato de aço por ação galvânica, pois apresentaram potenciais de corrosão mais negativos do que o do aço;

- ✓ O tratamento de conversão química de cromato aplicado aos eletrodepósitos aumenta a estabilidade dos mesmos em solução de NaCl 3,5%, pH 8,2, observado através do deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos e da diminuição das densidades de corrente de corrosão;

- ✓ De um modo geral, nos ensaios potenciodinâmicos, os oxi-ânions do grupo VIB mostraram-se efetivos como inibidores de corrosão para os eletrodepósitos de Zn e ligas de zinco. Os melhores resultados foram observados para o cromato e molibdato e a liga Zn-Ni. Esse mesmo comportamento não foi observado nos ensaios em circuito aberto, onde o cromato e o molibdato mostraram-se efetivos para o Zn, Zn-Co e Zn-Fe-Co. Já, o tungstato deslocou os potenciais de corrosão das ligas para valores mais negativos, tornando esses materiais mais ativos em solução de NaCl.

- ✓ Os potenciais de corrosão obtidos para os eletrodepósitos, a partir das curvas de polarização em meio desaerado são mais negativos do que os obtidos em meio aerado e as densidades de corrente de corrosão são inferiores, sendo o Zn-Ni o único material que mostrou uma nítida tendência a passivação.

PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos apresentados neste trabalho foram realizados com eletrodepósitos de Zn e ligas de zinco a partir de processos e banhos comerciais de eletrodeposição, preparados nos laboratórios da própria empresa.

A proposta de trabalhos futuros é que se dê continuidade ao estudo de ligas de interesse comercial como as de Zn-Co, Zn-Fe e ligas ternárias como a de Zn-Fe-Co preparadas por eletrodeposição, nos laboratórios da universidade, o que permitirá um controle mais rígido dos parâmetros de deposição, da composição dos banhos e dos revestimentos de liga obtidos. Dentre os aspectos importantes a serem estudados podem ser citados:

- ✓ os pós-tratamentos de passivação alternativos a cromatização, empregando substâncias que resultem no aumento da resistência à corrosão e tenham pouco impacto no meio ambiente;

- ✓ a influência do tratamento térmico aplicado aos revestimentos obtidos por eletrodeposição, que podem resultar na formação de fases alterando as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos mesmos;

- ✓ os mecanismos do processo de codeposição, que ainda necessitam ser elucidados, devido a sua complexidade.

REFERÊNCIAS

ABOU-KRISHA, M.M. Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in sulphate bath**. Appl. Surf. Sci.**, 252, 1035-1048, 2005.

AGUIAR, F.E.C. de **Estudo eletroquímico da corrosão em chapas de aço galvanizado e fosfatizado por coil-coating**. 2003. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

ALBALAT, R.; GOMEZ, E.; MULLER, C.; SARRET, M.; VALLES, E.; PREGONAS, J. Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings: influence of a phenolic derivative. **J. Appl. Electrochem.** 20, 635, 1990.

ALENTEJANO, R. **Estudo dos oxi-ânions tungstato e molibdato como inibidores de corrosão para o aço inoxidável 304 em água típica de circuitos de geração de vapor de reatores nucleares**. Dissertação (Mestrado). Engenharia Química. USP. São Paulo, 2003.

ALFANTAZI, A.M.; BREHAUT, G.; ERB, U. The effects of substrate material on the microstructure of pulse-plated Zn-Ni alloys. **Surf. Coat. Technol.**, 89, 239-244, 1997.

AVERKIN, V.A. Electrodeposition of alloys, Israel Program for Scientific. **Translation,** Jerusalem, 102-115, 1964.

ALMEIDA, E.; DIAMANTINO, T.C.; FIGUEIREDO, M.O. Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanized steel surface treatment. Part 1-A morphological and chemical study. **Surf. Coat. Technol.**, 106, 1, 8-17, 1998a.

ALMEIDA, E.; FEDRIZZI, L.; DIAMANTINIO, T.C. Oxidising alternative species to chrmium VI in zinc-galvanised steel surface treatment. Part 2-An electrochemical study. **Surf. Coat. Technol.**, 105, ½, 97-101, 1998b.

AKIYAMA, T.; FUKUSHIMA, H.; HIGASHI, K. Mechanism of abnormal type alloy deposition. **Iron Steel Inst. Japan**, 72, 8, 918, 1986.

AKIYAMA, T.; FUKUSHIMA, H.; HIGASHI, K.; KARIMKHANI, M.; KAMMEL, R. Proceedings of Galvatech. 89, Tokyo, 45, 1989.

AKIYAMA, T.; FUKUSHIMA, H. Recent study on the mechanism of the electrodeposition of iron-group metal-alloys **J. ISIJ Int.**, 32, 7, 787-798, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 117**: Standard Practice for Operating Salt Spray (fog) Apparatus. Philadelphia, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E92**: Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 31**: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. Philadelphia, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6405**: Rugosidade das superfícies. Rio de Janeiro, 1985.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 370**.

ARMSTRONG, R.D.; BULMAN, G.M.; THIRSK, H.R. The passivation of zinc amalgam in alkaline solutions. **J. Electroanal. Chem.**, 22, 55, 1969.

ASSAF, F.H.; ABD EL-REHIEM, S.S. and ZAKY, A.M. Pitting corrosion of zinc in neutral halide solutions. **Materials Chemistry and Physics**, 58, 58-63, 1999.

ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de química:** questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001, p. 336.

BABOIAN, R.(Ed.). **Electrochemical Techniques for Corrosion**. Houston: Nace, p. 1-73, 1978.

BAJAT, J.B.; MISKOVIC-STANKOVIC, V.B.; MAKSIMOVIC, M.D.; DRAZIC, D.M. and ZEC, S. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Fe alloys. **J. Serb. Chem. Soc.** 69, 10,807-815, 2004.

BAKER, R.G.; HOLDEN, C.A. Zinc-nickel alloy electrodeposits - rack plating. **Plating Surf. Finish.** 72, 54-57, 1985.

BARCELÓ, G.; GARCIA, E.; SRRET, M.; MÜLLER, C. Characterization of zinc-nickel alloys obtained from na industrial chloride bath. **J. Appl. Electrochem**. 28, p.1113-1120, 1998.

BIJIMI, D., GABE, D.R. Passivation studies using group VIA anions. III. Anodic treatment of zinc. **Brith. Corr. J.**, v.18, p.138-41, 1983.

BLAKEMORE, J.S. **Solid State Physics**, 2nd ed. Cambridge University Press. 1985.

BOSHKOV, N., PETROV, K., VITKOVA, S., NEMSKA, S., RAICHEUSKY, G. – Composition of corrosion products of galvanic alloys Zn-Co and their influence on the protective ability. **Surf. Coat. Technol.**, v.157, p.171-178, 2002.

BRENNER, A. **Electrodeposition of alloys, principles and practice**. Vols. I and II, Academic Press. New York, 1963.

BRESLIN, C.B.; TREACY, G. CARROL, W.M. Studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions. **Corr. Sci.**, 36, 1143, 1994.

BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M. **Eletroquímica, princípios, métodos e aplicações**. Oxford University Press, 471, 1993.

BROOMAN, E.W. Alternatives to cadmium coatings for electrical electronic applications. **Plating Surf. Finishing**. 80, 29-35, 1993.

CARPENTER, E.O.S.; FARR, J.P.G. Characterization of zinc-cobalt electrodeposits. **Trans. IMF**. 76, 4, 1998.

CARPENTER, D.; CARPENTER, S.D.; FERREIRA, J.Z.; FARR, J.P.G. The influence of heat-treatment on the corrosion resistance of zinco-cobalto alloy. **International Corrosion Congress Frontiers in Corrosion**. Espanha. 2002.

CASTANHEIRO, S.L. **Estudos dos oxi-ânions molibdato e tungstato como inibidores de corrosão localizada para aços inoxidáveis austenísticos 347 e 304L em água com elevado grau de pureza contendo íons cloreto e em condições hidrodinâmicas controladas.** 2008. 157f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

CHAR, T. L. R.; PANIKKAR, S. K.. Electrodeposition of nickel-zinc alloys from the pyrophosphate bath. **Electroplating & Metal Finishing**. 13, 405-12, 1960.

CHASSAING, E.; WIART, R. Electrocrystallization mechanism of Zn-Ni alloys in chloride electrolytes. **Electrochim. Acta**, 37, 3, 545-553, 1992.

CHEN, Y.Y.; CHUNG, S.C.; SHIH, H.C. Studies on the initial stages of zinc atmospheric corrosion in the presence of chloride. **Corrosion Science**. 48, 3547-3564, 2006.

CHUNG, S.C.; HSIEN, C.C.; SHIH, H.C. Inhibition of white rust formation on galvanized steels exposed to a semitropical atmosphere. **Materials Performance**, 38, 40-45, 1999.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Editora Interciência, 2000.

COLARES, R.P.;VAZ, G.L. LIMA NETO, P.;CORREIA, A.N.; NASCENTE, P.A.P. **Avaliação da inibição da corrosão do Zn por íons inorgânicos ecologicamente amigáveis: molibdato, tungstato e silicato**. 9ª. Coteq. Salvador/Bahia, 2007.

DEVANATHAN, M.V. ; STACHURSKI, Z. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates. **J. Electrochem. Soc.,** 5, 111, 1994.

DIAMANTINO, T.C.; GUILHERMINO, L.; ALMEIDA, E. SOARES, A.M.V.M. Toxicity of sodium molybdate and sodium dichromate to daphnia magna straus evaluated in acute, chronic, and acetylcholinesterase inhibition tests. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 45, 253-259, 2000.

DUTRA, A.C.; NUNES, L. DE P. Proteção catódica técnica de combate à corrosão. Ed. Interciência, 3ª. ed., 1999.

DUTRA, C.A.M. **Estudo da corrosão das ligas Al 2024 e Al 7050 em soluções de NaCl contendo nitrato e nitrito**. 2002. 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, São Paulo.

ELKHATABI, F.; BENBALLA, M.; SARRET, M.; MULLER, C. Dependence of coating characteristics on deposition potencial for electrodeposited Zn-Ni alloys. **Electrochim. Acta**, 44, 1645-1653, 1999.

EPELBOIN, I.; KSOURI, M.; WIART, R. Model for electrocrystallization of zinc involving an autocatalytic step. **Journal of the Electrochemical Society**. 122, 1206-1214, 1975.

FABERA, B.; SHIBLI, S.M.A.; ANIRUDHAN, T.S. The synergistic inhibitive effect of tungstate with zinc ions on the corrosion of iron in aqueous environmesnts. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, 49, 408-416, 2002.

FALK, T.; SVENSSON, J.E..; JOHANSSON LG. The influence of CO_2 and NaCl on the atmospheric corrosion of zinc – A laboratory study. **J. Electrochem. Soc.,** v. 145, n.9, p. 2993-2999, 1998.

FEI, J.Y.; WILCOX, G.D. Electrodeposition of Zn-Co alloys with pulse containing reverse current. **Electrochim. Acta**, 50, 13, 2693-2698, 2004.

FELLONI, L.; FRATESI, R.; QUADRINI, E.; ROVENTI, G. Electrodeposition of zinc nickel-alloys from chloride solution . **Journal of applied electrochemistry**. 17, 574-582, 1987.

FELLONI, L.; FRATESI, R.; ROVENTI, G. **On the Electrodeposition of Zn-Ni Alloys.** XXII International Metallurgy Congress, Bologna, Itália, 17 – 19 May, 1988.

FLEISCHMANN, M.; SARABY-REINTJES, A. The simultaneous deposition of nickel and hydrogen on vitreous carbon. **Electrochem. Acta**, 29, 69-75, 1984.

FOELSKE, A.; STREHBLOW, H.H. Structure and composition of electrochemically prepared oxide layers on Co in alkaline solutions studied by XPS. **Surface and Interface Analysis**, 34, 125-129, 2002.

FUJIOKA, E.; NISHIHARA, H.; ARAMAKI, K. The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl^- by oxidizing inhibitors. **Corros. Sci.**, Oxford, v. 38, n. 11, p. 1915-1933, nov. 1996.

FUKUSHIMA,H.; AKIYAMA,T.;HIGASHI, K. Electrodeposition behavior of zn-ni alloys from sulfate bath over a wide-range of current-density. **Metall.**, 42, 242-247, 1988.

GABE, D.R.; GOULD, S.E. Black molybdate conversion coatings. **Surf. Coat. Technol.**, 35, 79-91, 1988.

GEDULD, H.H. Zinc plating. In: **Metals Handbook,** 9th ed., v. 5, American Society for Metals, Ohio, p.244, 1982.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GIGANDET, M.P. **Conversion chromique noire sur dépôts électrolytiques de zinc pur et zinc alliés: caractérisation, formation et comportement de la couche par analyse statistique**. Thèse de D. Sc., UFR des Science et Techniques, Université de ranche-Comté, Bensançon, France, 1995.

GIGANDET, M.P.; FAUCHEU, J.; TACHEZ, M. Formation of black chromate conversion coatings on pure and zinc alloy electrolytic deposits: role of the main constituents. **Surf. Coat. Technol.**, v. 89, 3, 285-291, 1997.

GOMEZ, E. Characterization of Zinc + Cobalt alloy phases obtained by electrodeposition. **J. Electroanal. Chem.**, v. 505, p. 54 – 61, 2001.

GRAEDEL, T.E. Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere. **J. Electrochem. Soc.**, 136, 193-203, 1989.

GRINCEVICHENE, L.; SUDAVICHIUS, A.; VALENTELIS, L.; VISHOMIRSKIS, R. The composition of zinc interphase layers. **Metal Finishing**, 95, 10, 1997.

HALL, D.E. Electrodeposited Zinc--Nickel Alloy Coatings--a Review. Plat. **Surf. Finish.**, 70, 59-65, nov. 1983.

HASSAN, H.H. Corrosion behaviour of zinc in sodium perchlorate solutions. **Appl. Surf. Sci.**, 174, 201-209, 2001.

HIGASHI, K.; FUKUSHIMA, H.; TAKAYUSHI, V.; ADANIYA, T.; MATSUDO, K. Mechanism of the electrodeposition of zinc-alloys containing a small amount of cobalt. **J. Electrochem. Soc.**, 128, 2081-2085, 1981.

HOAR, T.P.; MEARS, D.C. Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants. **Proceedings of the Royal Society of London series A-Mathematical and Physical Sciences**, London, v. 294, n. 1439, p. 486, 1966.

HOAR, T.P.; GALVELE, J.R. Anodic behaviour of meld steel during yielding in nitrate solutions. **Corrosion Science**, Oxford, v. 10, n. 4, p. 211, 1970.

HULL, N.M.; TONI, J.E. Formation and reduction of films on amalgamated and non-amalgamated zinc electrodes in alkaline solutions. **Trans. Faraday Soc.**, 67, 1128, 1971.

ILEVBARE, G.O; BURSTEIN, G.T. The inhibition of pitting corrosion of stainless steel by chromate and molybdate ions. **Corr. Sci.**, 45, 1545-1569, 2003.

ISSACS, H.S. in: BROWN, B.F.; KRUGER, J.; STAEHLE, R.W. **Localized Corrosion**, NACE, Houston, TX. 158, 1974.

JCPDS-International Center for Diffraction Data, 1601 Park Lane-Swarthmore, PA 19081-2389, USA, 1988.

KAESHE, H. The passivity of zinc in aqueous solutions of sodium carbonate and sodium bicarbonate. **Electrochim. Acta**, 9 383, 1964.

KARWAS, C.P. **Refinement and Alteration of Electrode Surfaces: Electrodeposition of Nickel and Cobalt Based Alloys**, UMI Dissertation Services, Clarkson University, p. 220, Tese, 1990.

KISSIGER, T.P.; HEINEMAN, W.R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**. 60, 9, 1983.

KONDO, K.; HAGANE, T. Morphology and microstructure of electrodeposited zinc-nickel binary-alloys. **Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan**. 77, 886-891, 1991.

KONDO, K.; YOKOYAMA, M.; SHINOHARA, K. Morphology evolution of zinc-nickel binary alloys electrodeposited with pulse current. **J. Electrochem. Soc.**, 142, 7, 1995.

KUHN, A.T.; CHAN, C.Y. pH changes at near-electrode surfaces. **J. Appl. Electrochem.**, 13, 189-207, 1983.

LIMA NETO, P.; SOUSA, A.O.; NOGUEIRA, M.I.C. and COLARES, R.P. **Estudos da corrosão de eletrodepósitos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co em meio de cloreto e de sulfato**. 6ª. COTEQ, Salvador-Bahia, 2002.

LIN, Y.P.; SELMAN,J.R. Electrodeposition of corrosion-resistant Ni-Zn alloy. I. Cyclic voltammetric study. **J. Electrochem. Soc.**, v. 140, n. 5, p.1299-1303, may, 1993.

LODHI, Z.F.; TICHELAAR, F.D.; KWAKERNAAK, C.; MOL, J.M.C.; TERRYN, H.; WIT, J.H.W. A combined composition and morphology study of electrodeposited Zn-Co and Zn-Co-Fe alloy coatings. **Surf. Coat. Technol.**, 202, 2755-2764, 2008.

LODHI, Z.F.; MOL, J.M.C.; HOVESTAD, A; VELTEROP, L.´t H.; TERRYN, H. and WIT, J.H.W. Corrosion resistance of Zn-Co-Fe alloy coatings on high strength steel. **Surf. Coat. Technol.**, 203, 1415-1422, 2009.

LUMPP, S.N. **Obtenção de filmes passivantes de molibdato de amônio e nitrato de cério para ligas de zinco eletrodepositadas**. 2005. 138f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

MABBOTT, G.A. An introduction to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**. 60, 9, 1983.

MAGALHÃES, A.A.O. **Aplicação de técnicas eletroquímicas no estudo dos revestimentos de cromatização em aço galvanizado.** Tese M. SC., COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 1998.

MAGALHÃES, A.A.O. **O estudo de revestimento de conversão química sobre superfícies zincadas – Mecanismo de formação dos filmes de cromatização e avaliação de alternativas à base de molibdato**. Tese de D. SC., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

MAGALHÃES, A.A.O.; MARGARIT, I.C.P.;MATTOS, O.R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces. **J. Electranal. Chem.**, 572, 433-440, 2004.

MARIKKANNU, C.; SUDARAM, V.; VENKATARAMAN, B.; BALAKRISHNAN, K. Effect of anions of the formation of chromate film on zinc. In: 10th ICMC. 1, 1333-1342, 1987.

MATHIAS, M.F.; CHAPMAN, T.W. The composition of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. **Journal of the electrochemical society**. 134, 1408-1416, 1987.

MATHIAS, M.F.; CHAPMAN, T.W. A zinc-nickel alloy electrodeposition kinetics model from thickness and composition measurements on the rotating-disk electrode. **Journal of the electrochemical society**, 137, 102-110, 1990.

MCCAFFERTY, E. Thermodynamics of chromate replacements by various homologous transition metal oxyanions. **Journal of applied electrochemistry**, 40, 543-549, 2010.

MCMURRAY, H.N.; MAGILL, S.R.; JEFFS, B.D. Scanning reference electrode technique as tool for investigating localised corrosion phenomena in galvanised steels. **Ironmaking Steelmaking**, 23, 183-188, 1996.

MIRANDA, F.J.F.; BARCIA, O.E.;DIAZ, S.L.; MATTOS, O.R.; WIART, R. Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes. **Electrochim. Acta**, 41, 7/8, 1041-1049, 1996.

MIRANDA, F.J.F.; MARGARIT, I.C.P.; MATTOS, O.R.; BARCIA, O.E.; WIART, R. Corrosion behavior of zinc-nickel alloy electrodeposited coatings. **Corrosion**. 55, 8, 732-742, 1999.

MULLER, C.; SARRET, M.; BENBALLA, M. Some peculiarities in the codeposition of zinc-nickel alloys. **Electrochim. Acta**, 46, 2811-2817, 2001.

NAKAZATO, R.Z. **Estudo do comportamento eletroquímico do zinco em solução de íons crômio (VI) no intervalo de pH 1,8-8,4**. 1997. 125f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

NICOL, M.J.; PHILIP, H.I. Underpotential deposition and its relation to anomalous deposition of metals in alloys. **Journal of electroanalytical chemistry**, 70, 233-237, 1976.

NUNES, L. de P.; LOBO, A.C.O. **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva** Rio de Janeiro, 2ª. ed., Interciência, 1998.

OZGA, P.; BIELANSKA, E. Determination of the corrosion rate of Zn and Zn-Ni layers by the EDS technique. **Materials Chemistry and Physics**, 81, 562-565, 2003.

PAGOTTO Jr., S.O.; FREIRE, C.M.A.; BALLESTER, M. Zn-Ni alloy deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes. **Surf. Coat. Techn.**, 122, 10-13, 1999.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. I, 1993.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. II, 1993.

PANOSSIAN, Z. Pós-tratamento do revestimento de zinco: Parte I. **Tratamento de superfície**, 83, 19-27, 1997.

PANOSSIAN, Z. **Ensaios de corrosão atmosférica com aço revestido com alumínio, com zinco e ligas de zinco/alumínio**. 21° CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO/ ABRACO. São Paulo. 2001.

PAUNOVIC, M. and SCHLESINGER. **Fundamentals of Electrochemical Deposition**. 2a. ed. New Jersey. John Wiley & Sons, 2006.

PIRNÁT, A.; MÉSZÁROS, L.; MÉSZÁROS, G.; LENGYEL, B. A measuring method and instrument for the evaluation of corrosion resistance of chromate layers. **Corr. Sci.**, 34, 7, 1147-1155, 1993.

PONTE, H.A.; MAUL, A.M.; ABRAMCHUK, D. **Análise de descontinuidades em revestimentos de cromo sobre aço**. 22° CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão. Salvador, Bahia, 2002.

PORTER, F. Galvanizing of steel products increases. **Brith. Corros. J.,** 26**,** 165, 1991.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Chap. XV, pp. 407-413, NACE, Houston, 1974.

PUSHPAVANAM, M.; NATARAJAN, K.; BALAKRISHNAN, K.; SHARMA, L.R. Corrosion behavior of electrodeposited zinc-nickel alloys. **J. Appl. Electrochem.**, v. 21, p. 642 – 645, 1991.

RAMAN, V.; PUSHPAVANAM, M.; JAYAKRISMNAN, S.; SHENOI, B.A. A bath for the deposition of bright zinc-nickel alloy. **Met. Finish.**, 81, 85-90, 1983.

RAMANAUSKAS, R.; MULESHKOVA, L.; MALDONADO, L.; DOBROVOLSKIS, P. Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: atmospheric and accelerated tests. **Corr. Sci.**, 40, 2/3, 401-410, 1998.

RAMANAUSKAS, R. Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion. **Appl. Surf. Sci.**, 153, 53-64, 1999.

RAMANAUSKAS, R.; GUDAVICIUTE, L.; DIAZ-BALLOTE, L. Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy electrodeposits. **Surf. Coat. Technol.**, 140, 2, 109-115, 2001.

REFAEY, S.A.M.; ABD EL-REHIM, S.S.; TAHA, F.; SALEH, M.B.; AHMED, R.A. Inhibition of chloride localized corrosion of mild steel by PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} and NO_2^- anions. **Applied Surface Science**, v. 158, p. 190-196, 2000.

ROVENTI, G.; PENAZZI, N. Effect of nickel impurities on zinc electrodeposition. **J. Appl. Electrochem.**, 10, 765, 1980.

SAFRANEK, W.H. **The properties of electrodeposited metal and alloy**. Aesf. 466, 1986.

SANTANA, R.A.C.DE; PRASAD, S.; SANTANA, F.S.M. DE. Electrolytic coating with corrosion and wear resistant Ni-W-B amorphous alloy. **Eclética Química**, vol. 28, 69-76, 2003.

SARDISCO, J.B.; PITTS, R.E. Corrosion of iron in an H_2S-CO_2-H_2O system composition and protectiveness of sulfide film as a function of ph. **Corrosion**, 21, 350, 1965.

SHAMS EL DIN, A.M., ABD EL HALEEM, S.M., ABD EL KADER, J.M. **Studies on the pitting corrosion of zinc in aqueous solutions**. II. Measurement of pitting corrosion current operating under natural conditions. **J. Electroanal. Chem.**, 65, 335, 1975.

SHAW, B.A.; DAVIS, G.D.; FRITZ, T.L.; OLVER, K.A. A Molybdate Treatment for Enhancing the Passivity of Aluminium in Chloride-Containing Environments. **J. Electrochem. Soc.**, 137, 1, 359-360, 1990.

SHEIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BUSTEIN, G.T. **Corrosion-metal environment reactions**. 3rd. ed. London, 1994, v. 1.

SHIH, H.C.; OUNG, J.C.; HSU, J.T.; WU, J.Y.; WEI, F.I. Applications of electrochemical hysteresis for constructing the experimental potential-ph diagram for steels in seawater. **Mater. Chem. Phys.**, 37, 230-236, 1994.

SCHOCK, E. P.; HIRSCH, A. Electrolytic Deposition of Nickel-Zinc Alloys. **Journal of the American Chemical Society**. 29, 314-21, 1907.

SHREIER, L.L.; JARMAN, G.T. **Corrosion**. Burstein. V.1, 1:33, 1994.

SILVA, G.P da; COELHO, A.L. e ROMERO, F.B. **Eletrodeposição conjunta de zinco-níquel**. XX Congresso Brasileiro de Corrosão/ ABRACO, Fortaleza. 2000.

SILVA, S.N.; FREIRE, C.M. de A. e BALLESTER, M. **Passivação de revestimentos de ligas de zinco em molibdato por tratamento catódico**. XXII Congresso Brasileiro de Corrosão/ABRACO, Bahia. 2002.

SILVA, L.A.S. da; SATHLER, L. e PAES, M.T.P. **Alguns resultados de avaliação da resistência à corrosão de revestimentos comerciais alternativos ao cádmio**. XXII Congresso Brasileiro de Corrosão/ABRACO, Bahia. 2002.

SILVA, J.W.J.; CODARO, E.N.; NAKAZATO, R.Z. and HEIN, L.R.O. Influence of chromate, molybdate and tungstate on pit formation in chloride medium. **Appl. Surf. Scie.**, 252, 1117-1122, 2005.

SILVA, C.G.; CORREIA, A.N.; LIMA NETO, P.; MARGARIT, I.C.P.; MATTOS, O.R. Study of conversion coatings obtained from tungstate-phosphoric acid solutions. **Corros. Sci.**, 47, 709-722, 2005.

SILVA, C.G. **Estudo do mecanismo de conversão de zinco na presença de ânions alternativos ao cromato**. 2007. 85f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SOHI, M.H.; JALALI, M. Study of the corrosion properties of zinc-nickel alloy electrodeposits before and after chromating. **Journal of Materials Processing Technology. Tehran, Iran**, 138, p.63-66, 2003.

SPERB, A.L.F. **Caracterização das ligas zinco-níquel eletrodepositadas a partir de solução de cloreto**, 2001. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia da UFRGS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

STOUT, G.H.; JENSEN, H. **X-Ray structure determination. A practical guide**. EUA.: The Macmillan Company, 1972.

SWATHIRAJAN, S. Potentiodynamic and galvanostatic stripping methods for characterization of alloy electrodeposition process and product. **Journal of the Electrochemical Society**. 133, 4, 671-80, 1986.

Swathirajan, S. Electrodeposition of zinc + nickel alloy phases and electrochemical stripping studies of the anomalous codeposition of zinc. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. 221(1-2), 211-28, 1987.

TADA, E.; SUGAWARA, K.; KANEKO, H. Distribution of pH during galvanic corrosion of a Zn/steel couple. **Electrochim. Acta**. 49, 1019-1026, 2004a.

TADA, E.; SATOH, S.; KANEKO, H. The spatial distribution of Zn^{+2} during galvanic corrosion of a Zn/steel couple. **Electrochim. Acta**. 49, 2279-2285, 2004b.

TOMACHUK, C.R.; BALLESTER, M.; FREIRE, C.M.A.; FRATESI, R. e BELLUCCI, F. Resistência à corrosão de revestimentos de zinco com diferentes tratamentos de cromatização. **Revista Matéria**, v. 7, n. 1, 2002.

TOMACHUK, C.R.; MONETTA, T.; BELLUCCI, F. Aumento da resistência à corrosão de eletrozincados com produtos eco-compatíveis. **6º COTEQ - Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos**. Salvador, Bahia, 2002.

TOMACHUK, C.R.; BALLESTER, M.; FREIRE, C.M.A.; FRATESI, R. e BELLUCCI, F. Características morfológicas, estruturais e de resistência à corrosão da liga Zn-Co obtida por corrente pulsada. **Revista Matéria**, v.7, n.1, 2002.

TOWSEND, H.E. Coated steel sheets for corrosion resistant automobiles. **Materials Performance**, v. 30, issue 10, p. 60-65, oct. 1991.

TRABANELLI, G. Corrosion inhibitors, In: MANSFELD, F. **Corrosion mechanism**. New York: Marcel Dekker, 119-142, 1987.

TREACY, G.M.; WILCOX, G.D.; RICHARDSON, M.O.W. Behaviour of molybdate-passivated zinc coated steel exposed to corrosive chloride environments. **J. Appl. Electrochem.**, 29, 5, 647-654, 1999.

VAN DE LEEST, R.E.; KRIJL, G. A tungstate conversión coating on tin. **Thin Solid Films**, 72, 2, 237-246, 1980.

VELICHENKO, A.B.; PORTILLO, J.; SARRET, M.; MULLER, C. Surface analysis of films formed on a zinc anode in a Zn-Ni electroplating bath. **Appl. Surf. Sci.**, 148, 17-23, 1999.

VIDEM, K.; KVAREKVAL, J. Corrosion of carbon steel in carbon dioxide-saturated solutions containing small amounts of hydrogen sulfide. **Corrosion,** Houston. 51, 4, 260-9, 1995.

VISWANATHAN, K.; EPSTEIN, M.A.F. and CHEH, H.Y. Simultaneous discharge of 2 reacting species under pulsed current conditions. Journal of the electrochemical society , 127, 2383-2385, 1980.

WALLINDER, I.O.; LEYGRAF, C. Formation of $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ in a marine atmosphere. **Corrosion Science.** 34, 1213-1229, 1993.

WATSON, S. A. Recent nickel electroforming technology and its application. **Jitsumu Hyomen Gijutsu**. 35, 2, 74-86, 1988.

WEST, J.M. **Electrochemical Corrosion. Electrodeposition and Corrosion Processes**, 2nd. ed. London: Van Nostrand Reinhold Company Ltda, 1971. chap. 3.

WILCOX, G.D., GABE, D.R. Passivation studies using group VIA anions. Part 5: Cathodic treatment of zinc. **Brith. Corros. J.**, v.22, p.254-58, 1987.

WILLIANS, L.F.G. Chromate conversion coatings. **Surface Technology**. 4, 355-366, 1976.

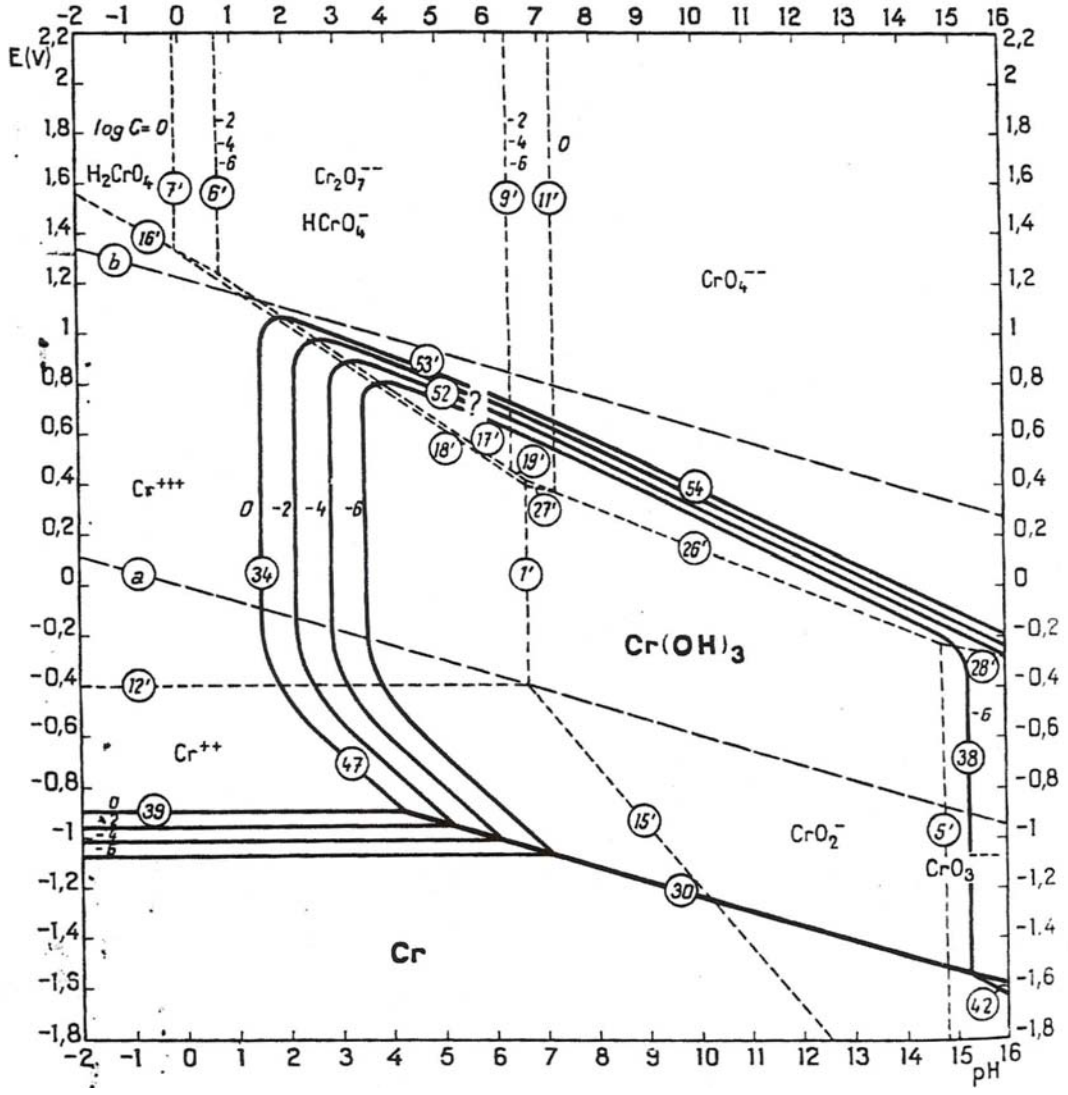
WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

www.marinebio.net/marinescience/02ocean/swcomposition.htm. Acessado em 22/11/2010.

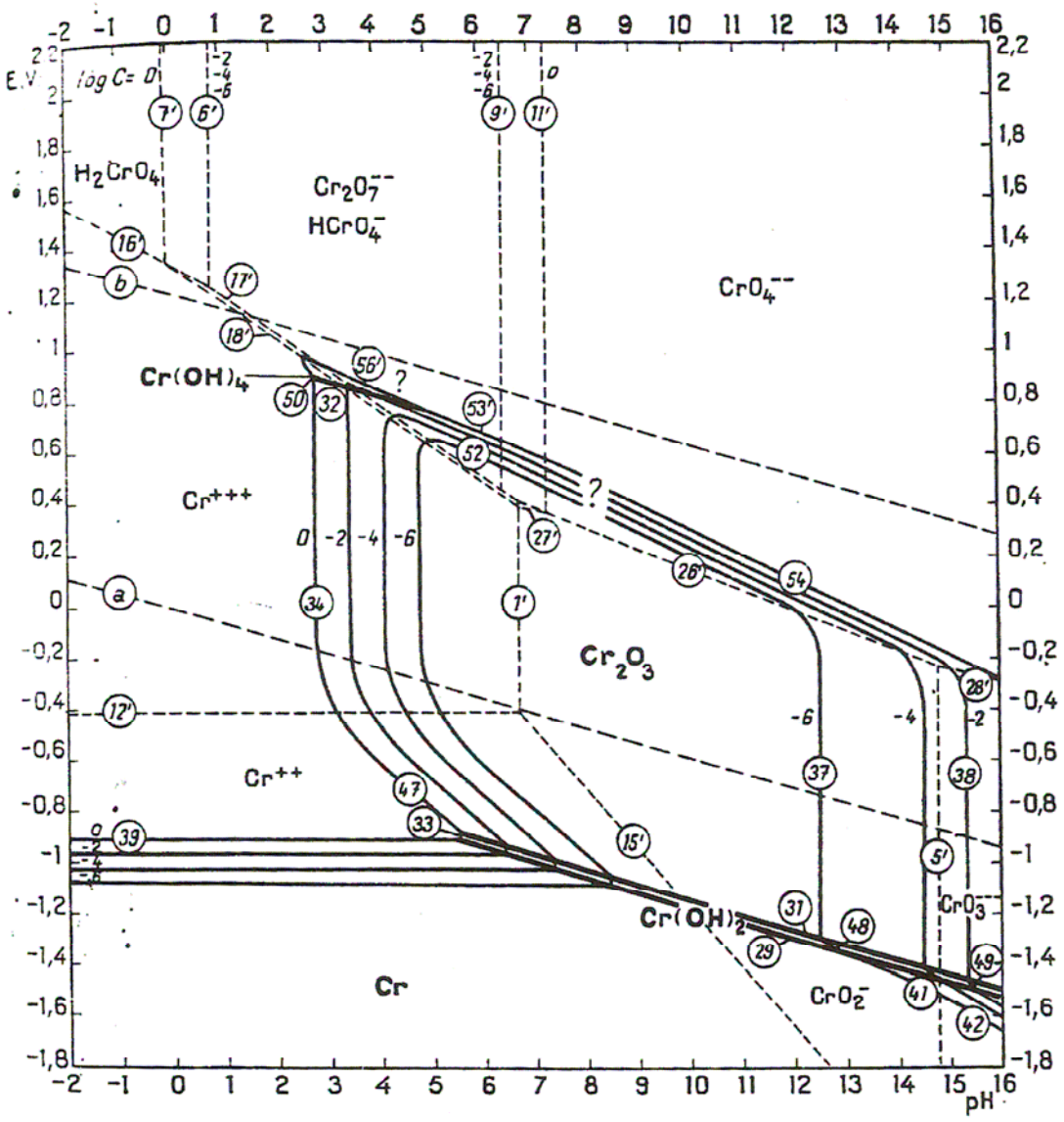
ZHONGDA, W.; FEDRIZZI, L.; BONORA, P.L. Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in chloride baths. **Surf. Coat. Technol.**, 85, 170-174, 1996.

ANEXOS

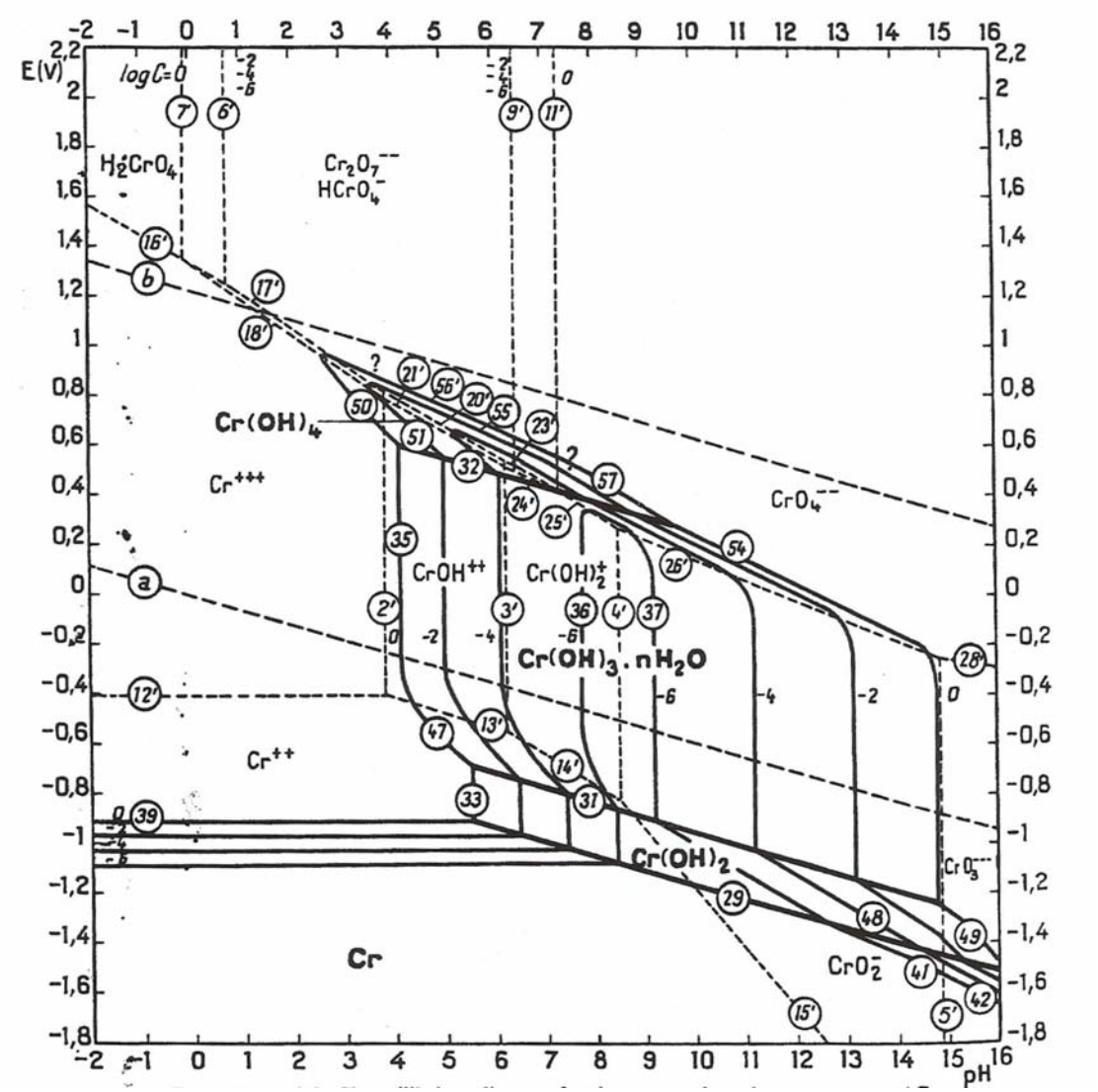
A - Diagramas de Pourbaix do crômio



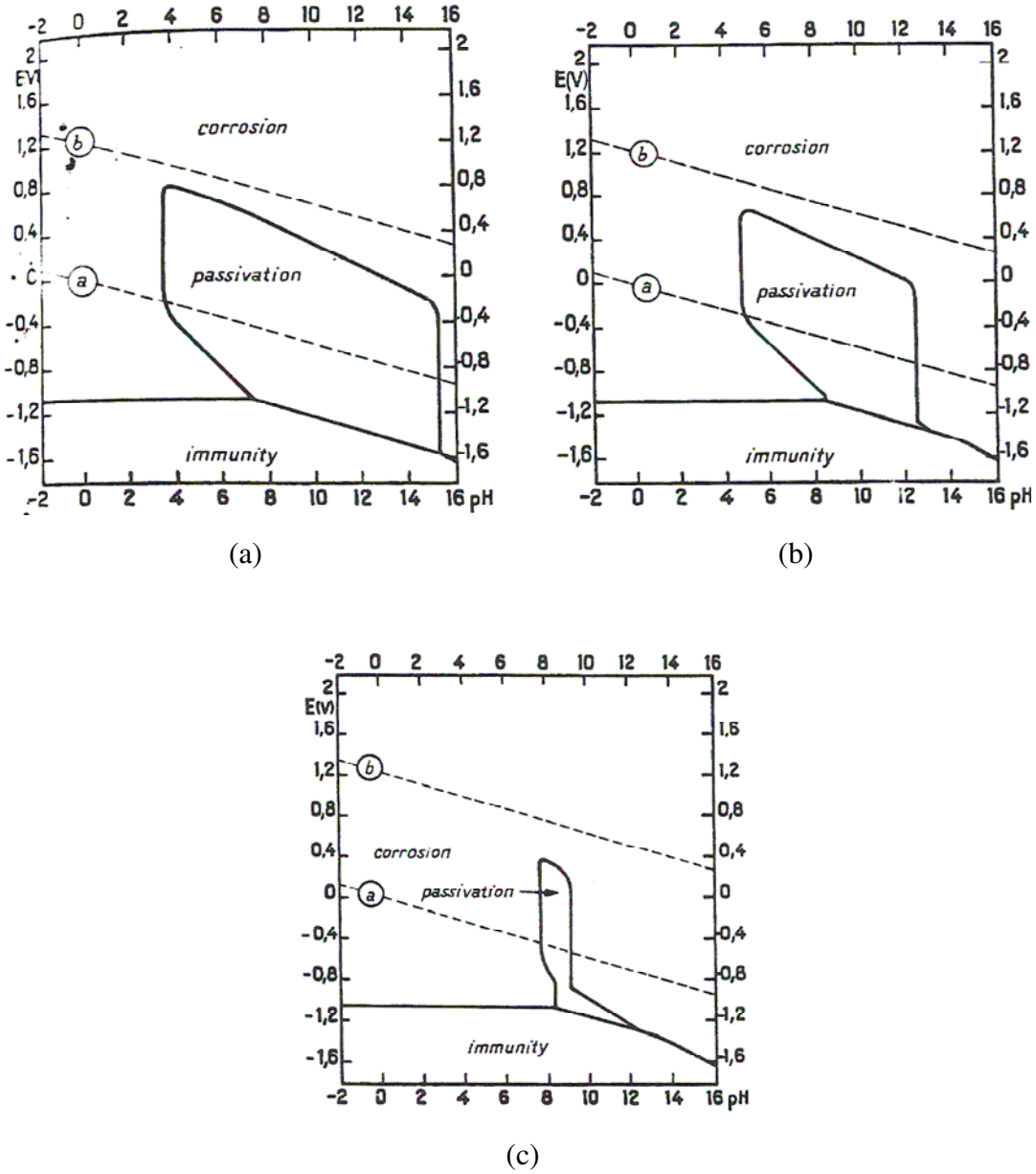
1) Diagrama de equilíbrio de potencial-pH para o sistema crômio-água, a 25°C, na ausência de íons cloreto, considerando estabilidade do $Cr(OH)_3$.



2) Diagrama de equilíbrio de potencial-pH para o sistema crômio-água, a 25°C, na ausência de íons cloreto, considerando estabilidade do Cr_2O_3 anidro.

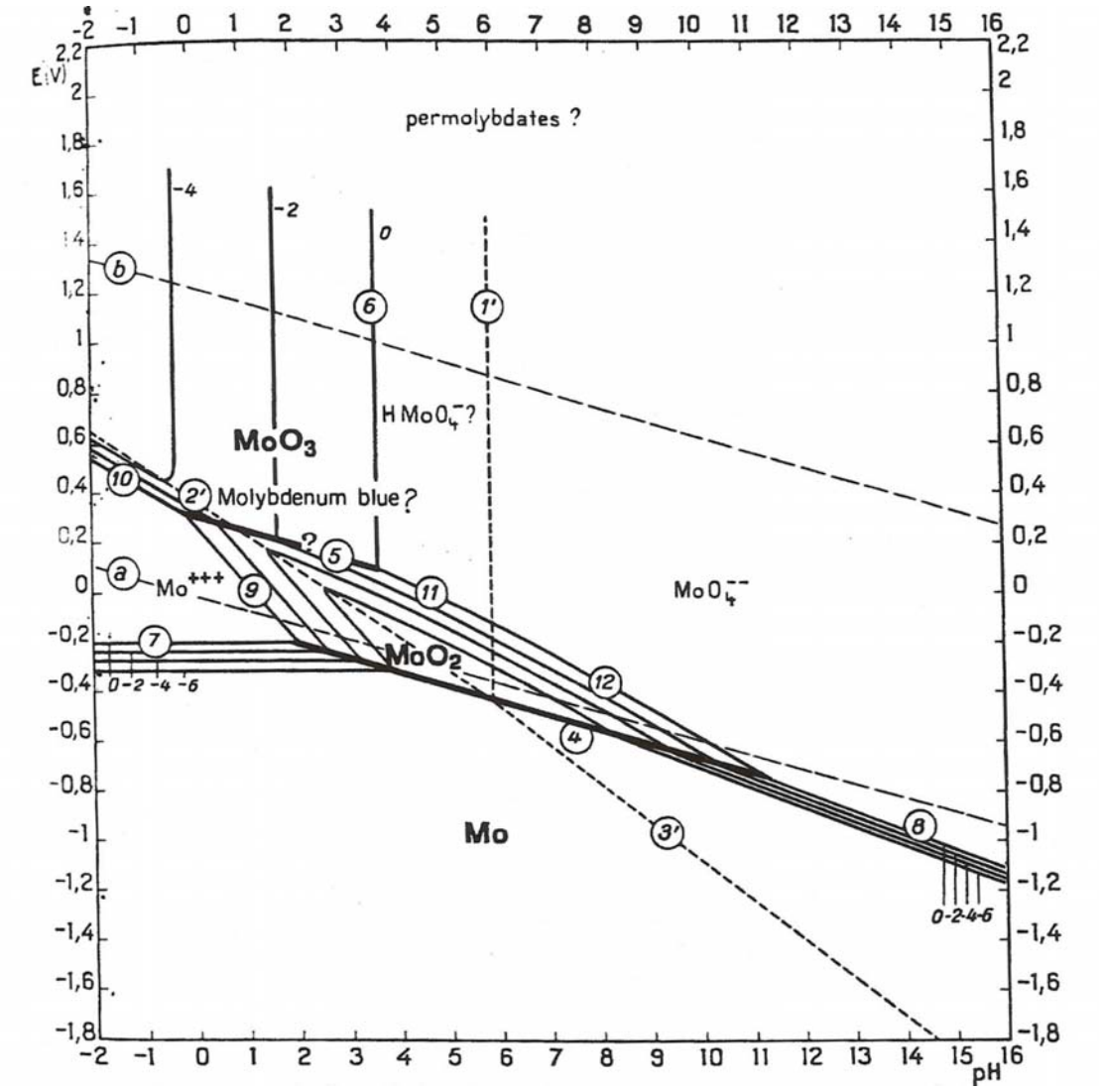


3) Diagrama de equilíbrio de potencial-pH para o sistema crômio-água, a 25°C, na presença de íons cloreto, considerando o $Cr(OH)_3.nH_2O$.

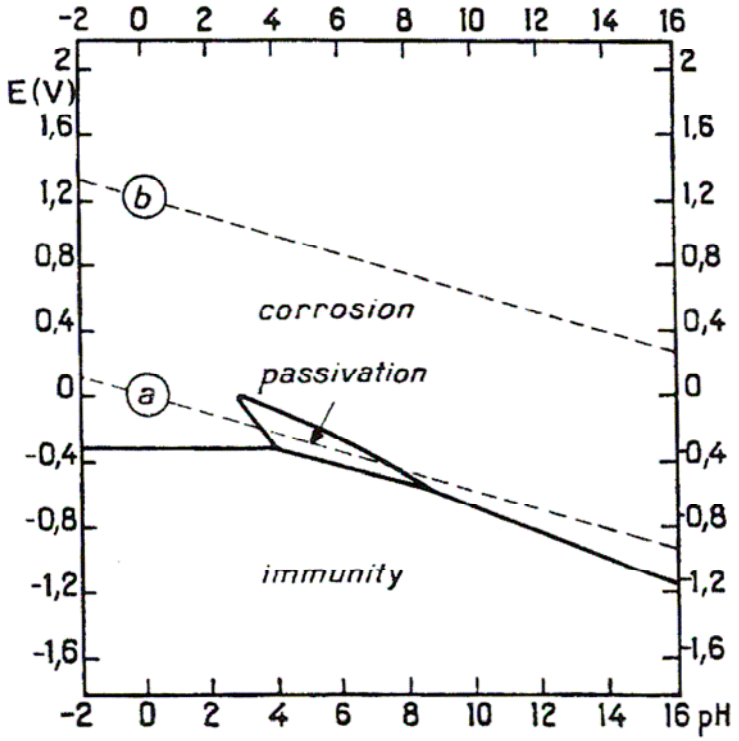


4) Condições teóricas de corrosão, imunidade e passivação do crômio, a 25°C. Regiões de estabilidade na ausência de íons cloreto (a) $Cr(OH)_3$ e (b) Cr_2O_3; na presença de íons cloreto (c) $Cr(OH)_3.nH_2O$.

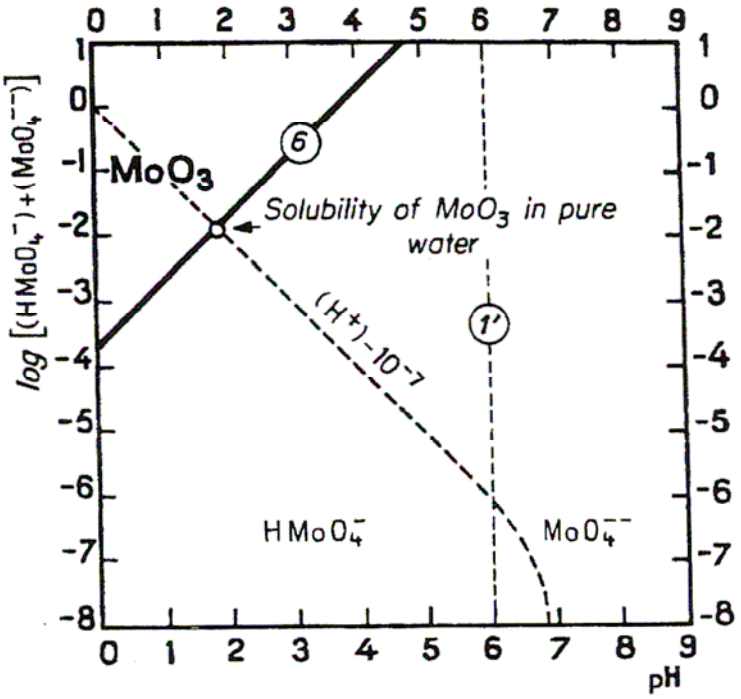
B - Diagramas de Pourbaix do molibdênio



5) Diagrama de equilíbrio de potencial-pH para o sistema molibdênio-água, a 25°C.

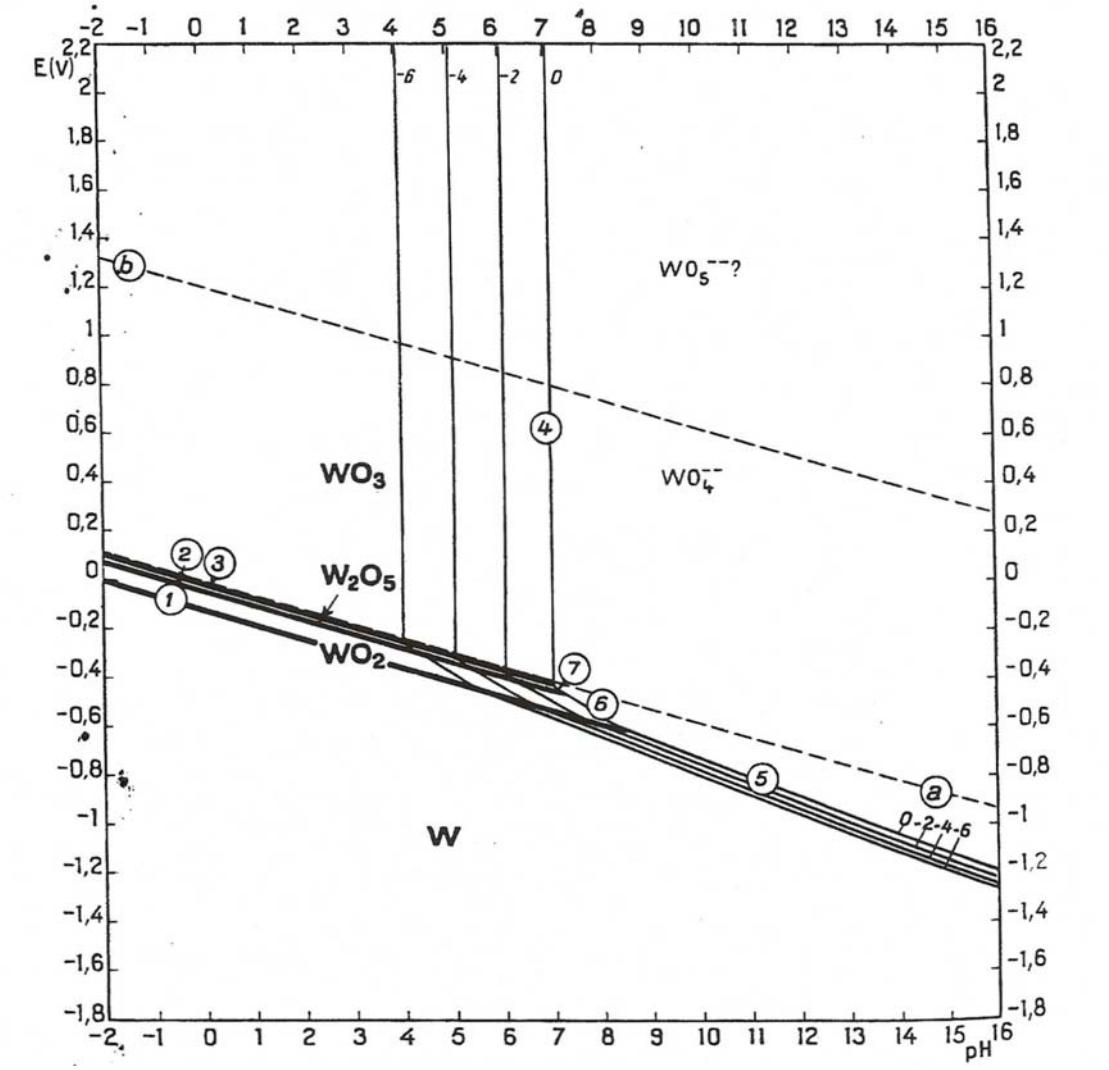


6) Condições teóricas de corrosão, imunidade e passivação do molibdênio, a 25°C.

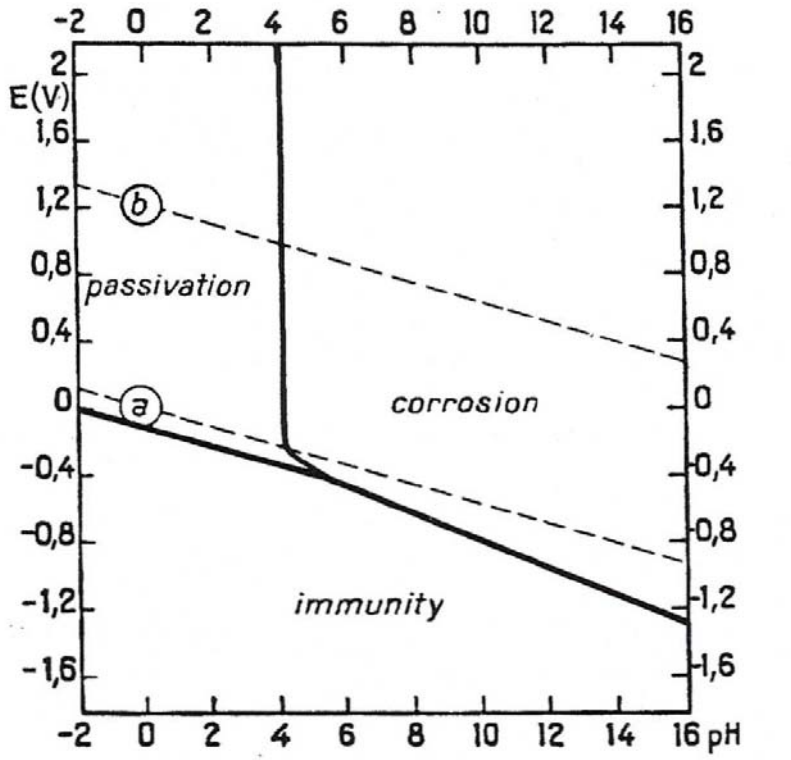


7) Influência do pH na solubilidade do MoO_3, a 25°C.

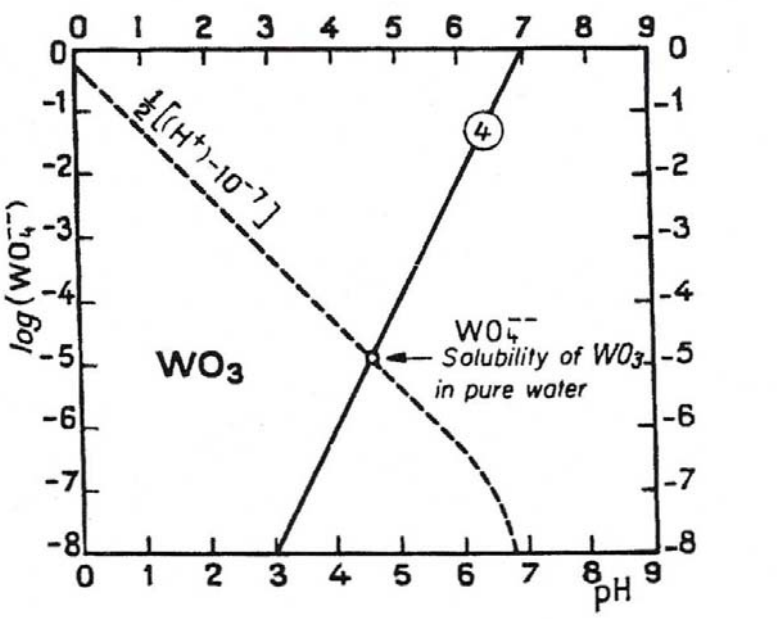
C - Diagramas de Pourbaix do tungstênio



8) Diagrama de equilíbrio de potencial-pH para o sistema tungstênio-água, a 25°C.



9) Condições teóricas de corrosão, imunidade e passivação do tungstênio, a 25°C.



10) Influência de pH na solubilidade de WO_3 anidro, a 25°C.